

Metallacetylide und mehrkernige Komplexe mit neuen chelatisierenden Alkinylliganden

Dissertation zur Erlangung
des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigt vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern
(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Caroline Wilhelmi

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. W. R. Thiel
Tag der wissenschaftlichen Aussprache:
05.03.2015

Kaiserslautern, 2015

Dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Januar 2015 als
Dissertation vorgelegt.

Dekan

Vorsitzender der Prüfungskommission

1. Berichterstatter

2. Berichterstatter

Prof. Dr. Christoph van Wüllen

Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg

Prof. Dr. Werner R. Thiel

Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel in der Zeit von Juli 2011 bis Januar 2015 angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Alkine	1
1.2 Glaserkupplung	2
1.3 Metallacetylide	3
1.3.1 Eigenschaften und Verwendung von Acetyliden	3
1.3.2 Übersicht verschiedener Metallacetylide	6
1.3.2.1 Einkernige Übergangsmetallacetylidkomplexe	6
1.3.2.2 Mehrkernige Übergangsmetallacetylidkomplexe	7
1.3.2.3 Acetylidverbindungen anderer Metalle	8
1.3.2.4 Bidentate Acetylidliganden	9
1.3.2.5 Acetylidkomplexe nach Puddephatt und Mohr	10
1.4 Katalyse	13
1.4.1 Begriff der Katalyse	13
1.4.2 Transferhydrierung	16
2. Zielsetzung	20
3. Ergebnisse und Diskussion	23
3.1 Synthese von 2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin (4)	23
3.1.1 Synthese von 3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)propenon (2)	24
3.1.2 Synthese von Pyrazolylpyridin (3)	27
3.1.3 Synthese von 2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin (4)	30
3.2 Glaser-Kupplung	38
3.3 Einfach Alkinyilverbindungen	40
3.3.1 Synthese von Kupferacetylid (6)	40
3.3.2 Silberacetylid (7)	41

3.3.3	Godlacetylid (8)	42
3.3.4	Rutheniumacetylid (10)	51
3.3.5	Koordination von Ruthenium an 4	54
3.3.6	Koordination von Kobalt an die C-C-Dreifachbindung	56
3.4	Synthese von 2-(1-(3-(Trimethylsilyl)prop-2-yn-1-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin (15)	57
3.4.1	Synthese von 3-(Trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ol (13)	57
3.4.2	(3-Chloroprop-1-yn-1-yl)trimethylsilan (14)	60
3.5	Einkernige Dialkynylverbindungen	62
3.5.1	Synthese von <i>trans</i> -[Pt(L) ₂ (PPh ₃) ₂] (16)	62
3.5.2	Synthese von <i>cis</i> -[Pt(dppe)] (L) ₂ (17)	69
3.5.3	Synthese von <i>cis</i> -[Pt(COD)(L) ₂] (18)	77
3.5.4	Synthese von [Pd(L) ₂ (PPh ₃) ₂] (19)	78
3.6	Dreikernige Dialkynylkomplexe	79
3.6.1	Synthese von <i>trans</i> -[Pt(LRu(Cym)Cl) ₂ (PPh ₃) ₂] ²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂ (20)	79
3.6.2	Synthese von <i>cis</i> -[Pt(dppe)(LRu(Cym)Cl) ₂] ²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂ (21)	86
3.6.3	Synthese von <i>trans</i> -[Pt(LAgPPh ₃) ₂ (PPh ₃) ₂] (22) bzw. <i>cis</i> -[Pt(dppe)(LAgPPh ₃) ₂] (23)	90
3.6.4	Synthese von <i>cis</i> -[Pt(dppe)(LZn) ₂] ⁴⁺ (OTf) ₄ (24)	95
3.6.5	Koordination von Palladium an 4 bzw. 16	107
3.6.6	Koordination von Kupfer(I) bzw. Kupfer(II) an 16	108
3.7	Synthese von 2,6-Bis(1(prop-2-yn-1-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin (34)	110
3.7.1	Synthese von 32	111
3.7.2	Synthese von 33	114
3.7.3	Synthese von 34	117
3.8	Koordination von Ruthenium an 34	127
3.9	Transferhydrierung	132
4.	Zusammenfassung und Ausblick	134
5.	Experimentalteil	136
5.1	Materialien und Arbeitstechniken	136
5.2	Analytik	136
5.3	Synthesevorschriften	137

5.3.1	Synthesevorschrift zu 2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin (4)	137
5.3.2	Synthesevorschrift zu 8	138
5.3.3	Synthesevorschrift zu 3-(Trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ol (13)	140
5.3.4	Synthesevorschrift zu <i>trans</i> -[Pt(L) ₂ (PPh ₃) ₂] (16)	141
5.3.5	Synthesevorschrift zu <i>cis</i> -[Pt(dppe)(L) ₂] (17)	142
5.3.6	Synthesevorschrift zu <i>trans</i> -[Pt(LRu(Cym)Cl) ₂ (PPh ₃) ₂] ²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂ (20) ...	143
5.3.7	Synthesevorschrift zu 1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis-(3-(dimethylamino)prop-2-en-1-on) (32)	144
5.3.8	Synthesevorschrift zu 2,6-Di(1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin (33)	145
5.3.9	Synthesevorschrift zu 2,6-Bis(1(prop-2-yn-1-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin (34)	145
5.3.10	Synthesevorschrift zu 36	146
6.	Literaturverzeichnis	148
7.	Anhang	154
7.1	Zusätzliche NMR-Spektren	154
7.2	Kristallstrukturdaten	155
	Danksagung	158
7.3	Eidesstattliche Erklärung	159

Tabellenverzeichnis

1.1:	Emission von Kupfer- und Silberacetylid	4
1.2:	Emissionen der Gold(I)acetylde	5
1.3:	Elementarschritte einer Übergangsmetallkatalysierten Reaktion	16
3.1:	Elementaranalyseergebnisse von 2	26
3.2:	Elementaranalyseergebnisse von 3	29
3.3:	Versuchsvarianten zur Synthese von 4	33
3.4:	Elementaranalyseergebnisse von 4	37
3.5:	Elementaranalyseergebnisse von 5	38
3.6:	Elementaranalyseergebnisse zur Glaserkupplung	39
3.7:	Elementaranalytische Untersuchung zu 6	41
3.8:	Elementaranalyseergebnisse zu 8	48
3.9:	Elementaranalyseergebnisse von 10	52
3.10:	Elementaranalyseergebnisse zu 11	56
3.11:	Elementaranalyseergebnisse zu 13	60
3.12:	Elementaranalyseergebnisse des Syntheserversuchs von 14	60
3.13:	Elementaranalyseergebnisse zu 16	67
3.14:	Elementaranalyseergebnisse zu 17	74
3.15:	Elementaranalyseergebnisse zu 18	78
3.16:	Elementaranalyseergebnisse zu 20	84
3.17:	Reaktionslösungen zur Synthese von 23	91
3.18:	Reaktionslösungen zur Synthese von 24 in D-Aceton	96
3.19:	Reaktionslösungen zur Synthese von 24 in D-Acetonitril	99
3.20:	Aufstellung der ESI-MS-Messreihe der Synthese von 24	103
3.21:	Elementaranalyseergebnisse zu 31a	109
3.22:	Elementaranalyseergebnisse zu 31b	110
3.23:	Elementaranalyseergebnisse zu 32	113
3.24:	Elementaranalyseergebnisse zu 33	117
3.25:	Elementaranalyseergebnisse zu 34	121
3.26:	Elementaranalyseergebnisse zu 35a	127
3.27:	Elementaranalyseergebnisse zu 36	131
3.28:	Reaktionsparameter und Ausbeuten der Transferhydrierung	110

7.1: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (13197o)	156
7.2: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (13143o)	157

Abbildungsverzeichnis

1.1:	Molekülorbitalaufbau von sp-hybridisierten C-C-Dreifachbindungen	1
1.2:	Glaserkupplung	3
1.3:	Metallacetylid	4
1.4:	Gold(I)acetylide	4
1.5:	Stille-Kupplung	6
1.6:	Synthese eines zweikernigen Metallacetylids aus Halbsandwichkomplexen ..	7
1.7:	Einkernige Di-, Tetra- und Hexaalkinylkomplexe nach Wong	7
1.8:	Platinacetylidpolymer	8
1.9:	Darstellungsmöglichkeiten mehrkerniger Alkinylkomplexe	8
1.10:	Komplexe mit bidentaten Acetylidliganden nach Koutsantonis (l.) und Packheiser (r.)	9
1.11:	Mehrzählige Liganden nach Ziesel	10
1.12:	Aufbauprinzip der Catenane	11
1.13:	Platinnetzwerke nach Puddephatt	12
1.14:	Mehrkernige Platinacetylide nach Mohr unter Verwendung von Propargylpyrazolyliganden	12
1.15:	Energieschema katalysierte vs. unkatalysierte Reaktion (links), Katalysezyklus (rechts)	14
1.16:	Additionsreaktionen an Alkenen: Mechanismus einer <i>anti</i> -Addition (oben), <i>anti</i> -Hydrierung (mitte), <i>syn</i> -Hydrierung (unten)	17
1.17:	Mechanismus der Hydrierung am Beispiel einfach substituierter Alkene	18
1.18:	Reaktionsschema Transferhydrierung am Beispiel von Acetophenon	19
1.19:	Dihydridmechanismus der Transferhydrierung	19
1.20:	Möglicher Übergangszustand der Transferhydrierung	19
2.1:	Metallverbindungen mit 2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin	20
2.2:	Dreikernige Komplexe mit 2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin ..	21
2.3:	Denkbare Platinacetylide von 2,6-Bis(1-(prop-2-yn-1-yl)- -1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin	22
2.4:	Transferhydrierkatalysator mit Ligand 2,6-Bis(1-(prop-2-yn-1-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin	22

3.1	Syntheseweg für Verbindung 4	23
3.2:	Synthese von 2	24
3.3:	¹ H-NMR-Spektrum von 2	25
3.4:	¹³ C-NMR-Spektrum von 2	25
3.5:	IR-Spektrum von 2	26
3.6:	Synthese von 3	27
3.7:	¹ H-NMR-Spektrum von 3	28
3.8:	¹³ C-NMR-Spektrum von 3	28
3.9:	IR-Spektrum von 3	29
3.10:	Synthese von 4	30
3.11:	Produkt 4 und Strukturisomer 5	31
3.12:	¹ H-NMR-Spektrum des Rohprodukts der Synthese von 4	31
3.13:	Displayreport der Trennung von 4 und 5 via NPLC (erste Amplitude: Isomer 5 , zweite Amplitude: Produkt 4)	32
3.14:	¹ H-NMR-Spektrum von Ligand 4	34
3.15:	¹³ C-NMR-Spektrum von Ligand 4	35
3.16:	HH-Cosy-NMR-Spektrum von 4	35
3.17:	HMQC-NMR-Spektrum von 4	36
3.18:	IR-Spektrum von 4	36
3.19:	¹ H-NMR-Spektrum von 5	37
3.20:	Kupferacetylid von 4	40
3.21:	Silberacetylid von 4	41
3.22:	Goldacetylid von 4	44
3.23:	¹ H-NMR-Spektrum des Goldacetylids von 4 (8)	45
3.24:	¹³ C-NMR-Spektrum des Goldacetylids von 4 (8)	45
3.25:	³¹ P-NMR-Spektrum des Goldacetylids von 4 (8)	46
3.26:	HH-Cosy-NMR-Spektrum des Goldacetylids von 4 (8)	46
3.27:	HMQC-NMR-Spektrum des Goldacetylids von 4 (8)	47
3.28:	IR-Spektrum von 8	47
3.29:	Synthese von 9	49
3.30:	¹ H-NMR-Spektrum des ersten Syntheseversuchs zu 9	50
3.31:	³¹ P-NMR-Spektrum des ersten Syntheseversuchs zu 9	50
3.32:	Rutheniumacetylid von 4 (10)	51
3.33:	¹ H-NMR-Spektrum des Syntheseversuchs von 10	53

3.34:	^{31}P -NMR-Spektrum des Syntheseversuchs von 10	54
3.35:	Koordination von Ruthenium an 4 (11)	54
3.36:	^1H -NMR-Spektrum der Synthese von 11	55
3.37:	Koordination von Kobalt an die C-C-Dreifachbindung	56
3.38:	Syntheseroute für 2-(1-(3-(Trimethylsilyl)prop-2-yn-1-yl)- -1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin (15)	57
3.39:	^1H -NMR-Spektrum von 13	58
3.40:	^{13}C -NMR-Spektrum von 13	59
3.41:	IR-Spektrum von 13	59
3.42:	Unerwünschtes Produkt des Syntheseversuchs von 14	60
3.43:	^1H -NMR-Spektrum von 14	61
3.44:	^{13}C -NMR-Spektrum von 14	61
3.45:	Synthese von <i>trans</i> -[Pt(L) ₂ (PPh ₃) ₂] (16)	62
3.46:	^1H -NMR-Spektrum von 16	64
3.47:	^{13}C -NMR-Spektrum von 16	64
3.48:	^{31}P -NMR-Spektrum von 16	65
3.49:	IR-Spektrum von 16	66
3.50:	HH-Cosy-NMR-Spektrum von 16	66
3.51:	HMQC-NMR-Spektrum von 16	67
3.52:	Röntgenstruktur von 16	68
3.53:	Synthese von <i>cis</i> -[Pt(dppe)(L) ₂] (17)	69
3.54:	^1H -NMR-Spektrum von 17	70
3.55:	^{13}C -NMR-Spektrum von 17	71
3.56:	^{31}P -NMR-Spektrum von 17	72
3.57:	IR-Spektrum von 17	72
3.58:	HH-Cosy-NMR-Spektrum von 17	73
3.59:	HMQC-NMR-Spektrum von 17	73
3.60:	Röntgenstruktur von 17 , Molekül	75
3.61:	Röntgenstruktur von 17 , Elementarzelle	76
3.62:	Synthese von <i>cis</i> -[Pt(COD)(L) ₂] (18)	77
3.63:	Synthese von [Pd(L) ₂ (PPh ₃) ₂] (19)	78
3.64:	Synthese von <i>trans</i> -[Pt(LRu(Cym)Cl) ₂ (PPh ₃) ₂] ²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂ (20)	79
3.65:	^1H -NMR-Spektrum von 20	81
3.66:	^{13}C -NMR-Spektrum von 20	82

3.67:	^{31}P -NMR-Spektrum von 20	82
3.68:	IR-Spektrum von 20	83
3.69:	HH-Cosy-NMR-Spektrum von 20	83
3.70:	HMQC-NMR-Spektrum von 20	84
3.71:	ESI-MS-Spektrum von 20 (oben) mit Vergrößerung des Isotopenmusters (mitte) und Simulation des Isotopenmusters der Verbindung (unten)	85
3.72:	Synthese von <i>cis</i> -[Pt(dppe)(LRu(Cym)Cl) ₂] ²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂ (21)	86
3.73:	^1H -NMR-Spektrum von 21	87
3.74:	^{31}P -NMR-Spektrum von 21	87
3.75:	ESI-MS-Spektrum von 21	89
3.76:	Synthese von <i>trans</i> -[Pt(LAgPPh ₃) ₂ (PPh ₃) ₂] (22) bzw. <i>cis</i> -[Pt(dppe)(LAgPPh ₃) ₂] (23)	90
3.77:	Staffelung der ^1H -NMR-Spektren zur Synthese von 23	92
3.78:	Staffelung der ^{31}P -NMR-Spektren zur Synthese von 23	93
3.79:	^1H -NMR-Spektrum von Probe A	93
3.80:	^1H -NMR-Spektrum von Probe F	94
3.81:	^{31}P -NMR-Spektrum von Probe A	94
3.82:	^{31}P -NMR-Spektrum von Probe F	95
3.83:	Synthese von <i>cis</i> -[Pt(dppe)(LZn) ₂] ⁴⁺ (OTf ⁻) ₄ (24)	95
3.84:	Staffelung der ^1H -NMR-Spektren von 24 in D-Aceton	97
3.85:	^1H -NMR-Spektrum von 24 in D-Aceton (Probe F)	98
3.86:	Staffelung der ^{31}P -NMR-Spektren von 24 in D-Aceton	98
3.87:	^{31}P -NMR-Spektrum von 24 in D-Aceton (Probe F)	99
3.88:	Staffelung der ^1H -NMR-Spektren von 24 in D-Acetonitril	101
3.89:	^1H -NMR-Spektrum von 24 in D-Acetonitril (Probe F)	101
3.90:	Staffelung der ^{31}P -NMR-Spektren von 24 in D-Acetonitril	102
3.91:	^{31}P -NMR-Spektrum von 24 in D-Acetonitril (Probe F)	102
3.92:	Gesamtspektren der ESI-MS-Messungen 0-12 von 24	104
3.93:	Zweiggliedrige Kette aus Platinacetyliden verbrückt über ein Zinkkation bei 990 m/z (25)	105
3.94:	Isotopenmuster der Messung (oben) und Simulation (unten) zu 1171.0 m/z	105

3.95: Isotopenmuster der Messung (oben) und Simulation (unten) zu 990.0 m/z	106
3.96: Denkbare Pt-Zn-Strukturen zu 511.0 m/z	106
3.97: Isotopenmuster der Messung (oben) und Simulationen (Mitte, unten) zu 511.0 m/z	107
3.98: Synthese von 27 bzw. 28	107
3.99: Synthese der Verbindungen 29-31	108
3.100: Synthese von 34	110
3.101: ¹ H-NMR-Spektrum von 32	112
3.102: ¹³ C-NMR-Spektrum von 32	112
3.103: IR-Spektrum von 32	113
3.104: ¹ H-NMR-Spektrum von 33	114
3.105: ¹³ C-NMR-Spektrum von 33	115
3.106: HH-Cosy-NMR-Spektrum von 33	115
3.107: HMQC-NMR-Spektrum von 33	116
3.108: IR-Spektrum von 33	116
3.109: ¹ H-NMR-Spektrum von 34	118
3.110: ¹³ C-NMR-Spektrum von 34	119
3.111: HH-Cosy-NMR-Spektrum von 34	119
3.112: HMQC-NMR-Spektrum von 34	120
3.113.: IR-Spektrum von 34	120
3.114: Nebenprodukte der Synthese von 34	122
3.115: ¹ H-NMR-Spektrum der dritten Fraktion der Synthese von 34	122
3.116: ¹³ C-NMR-Spektrum der dritten Fraktion der Synthese von 34	123
3.117: HH-Cosy-NMR-Spektrum der dritten Fraktion der Synthese von 34	123
3.118: HMQC-NMR-Spektrum der dritten Fraktion der Synthese von 34	124
3.119: ¹ H-NMR-Spektrum des Nebenprodukts 35a	125
3.120: ¹³ C-NMR-Spektrum des Nebenprodukts 35a	125
3.121: HH-Cosy-NMR-Spektrum des Nebenprodukts 35a	126
3.122: HMQC-NMR-Spektrum des Nebenprodukts 35a	126
3.123: Synthese von 36	127
3.124: ¹ H-NMR-Spektrum von 36	128
3.125: ¹³ C-NMR-Spektrum von 36	129
3.126: ³¹ P-NMR-Spektrum von 36	129

3.127:	HH-Cosy-NMR-Spektrum von 36	130
3.128:	HMQC-NMR-Spektrum von 36	130
3.129:	IR-Spektrum von 36	131
3.130:	Transferhydrierung mit 36	132
4.1:	Aurierung nach Nesmeyanov	135
7.1:	¹³ C-NMR-Spektrum des Produktgemischs aus Ligand 4 und dessen Strukturisomer 5	154
7.2:	¹ H-NMR-Spektrum des Syntheserversuchs von 4 mit KHCO ₃ als Base	155

Abkürzungsverzeichnis

BuLi	n-Buthyllithium
COD	1,5-Cycloocatdien
Cp	Cyclopentadienyl-Anion
DCM	Dichlormethan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
DMFDMA	Dimethylformamid-Dimethylacetal
en	Ethylendiamin
EtAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
R	organischer Rest
THF	Tetrahydrofuran
TMSCl	Chlortrimethylsilan
ΔG	Änderung der freien Enthalpie (Gibbs-Energie)
ΔKZ	Änderung der Koordinationszahl des Zentralatoms
ΔOS	Änderung der Oxidationsstufe des Zentralatoms im Komplex
ΔS	Änderung der Entropie
ΔVE	Änderung der Valenzelektronenzahl eines Komplexes
S_N2	Nucleophile Substitutionsreaktion zweiter Ordnung
ÜM	Übergangsmetall
ESI-MS	Electrospray Ionization Mass Spectrometry
IR	Infrarot
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
COSY	Correlated spectroscopy
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung in ppm
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence spectroscopy
Hz	Hertz

<i>J</i>	Kopplungskonstante in Hz
m	Multipllett
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
t	Tripllett

1. Einleitung

1. Einleitung

1.1 Alkine

Alkine sind eine Substanzklasse der Kohlenwasserstoffe mit der allgemeingültigen Summenformel C_nH_{2n-2} für unfunctionalisierte Alkine^[1]. Sie besitzen mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung als funktionelle Gruppe. Diese funktionelle Gruppe ist sehr elektronenreich, ist aufgrund der Hyperkonjugation des internen π -Systems am stabilsten, wenn sie intern statt terminal ist und geht bereitwillig Reaktionen mit Elektrophilen ein. Ein wesentlicher Unterschied zu Alkenylverbindungen, die sich durch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen auszeichnen, ist die hohe Acidität der Alkinylprotonen. Die sp -Hybridorbitale der Alkin-Kohlenstoffatome ziehen aufgrund des hohen s -Anteils die Elektronendichte von Alkin-C-H-Bindungen näher an die Kerne der betreffenden Kohlenstoffatome heran als bei Alkenen bzw. Alkanen mit ihren sp^2 - und sp^3 -Hybridorbitalen. Dadurch besitzen alkingebundene Wasserstoffatome eine höhere Acidität (pK_a : Ethin= 25, Ethen= 44), weshalb sich terminale Alkine leichter deprotonieren lassen. Dabei entstehen stark nucleophile Alkinylanionen $RC\equiv C^{-[2]}$. Diese können durch Reaktion mit Übergangsmetallen sogenannte Übergangsmetallacetylide bilden, was in Kap. 1.3 näher erläutert wird.

Ein weiterer Effekt der Elektronendichteverchiebung in Richtung von C-C-Mehrfachbindungen, ist die Ausbildung eines Dipolmoments in reinen, asymmetrischen Kohlenwasserstoffen mit einer Alken- bzw. Alkinfunktion. Dieses ist von den weiter entfernten Kettengliedern zur C-C-Mehrfachbindung hin ausgerichtet. So ist beispielsweise im 1-Butin das Dipolmoment von der CH_3 - zur CH_2 -Bindung hin ausgerichtet mit einem Betrag von $\mu = 2.7 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$. Die Siedepunkte der Alkine ähneln denen ihrer entsprechenden Alken- und Alkananaloge.

Beim Aufbau der C-C-Dreifachbindung bilden die beteiligten Kohlenstoffatome sp -Hybridorbitale aus, über die die σ -Bindung eingegangen wird. Die jeweils einfach besetzten p -Orbitale bilden zwei senkrecht zueinanderstehende π -Bindungen (siehe Abb. 1.1).

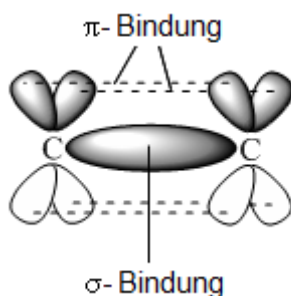


Abbildung 1.1: Molekülorbitalaufbau von sp -hybridisierten C-C-Dreifachbindungen

1. Einleitung

Aufgrund der sp-Hybridisierung sind Alkine im Bereich der Dreifachbindung und der beiden zu ihr benachbarten Substituenten linear. Die C-C-Dreifachbindung ist mit einer um fast 300 kJ/mol höheren Bindungsenergie im Vergleich zur Alkenyldoppelbindung schwerer dissoziierbar, ist jedoch aufgrund der positiven Bildungsenthalpie (Bsp. Ethin: $\Delta H_f^0 = 227.4$ kJ/mol) sehr instabil^[1]. Sie zeigt eine höhere Reaktivität z.B. in elektrophilen Additionsreaktionen. Auch die benachbarten Bindungen weisen hohe Bindungsenergien auf, so besitzt die C-H-Bindung im Ethin beispielsweise eine Dissoziationsenergie von 536 kJ/Mol^[1]. Mit zunehmender Anzahl an Bindungen zwischen zwei Atomen nimmt die Bindungslänge ab. Daraus folgt, dass C-C-Einfachbindungen den höchsten Betrag in der Bindungslänge besitzen. Doppelbindungen sind mit 133 pm kürzer, Dreifachbindungen mit 120 pm sogar noch kürzer. Auch dies ist auf die stärkere Verschiebung der Elektronendichte hin zu den Hybridorbitalen mit höherem s-Anteil zurückzuführen. Die der Dreifachbindung benachbarten C-C-Bindungslängen sind im Vergleich zu herkömmlichen Einfachbindungen ebenfalls verkürzt.

Während bei cyclischen Alkanen und Alkenen bereits dreigliedrige Ringe existieren, ist das kleinste bisher isolierbare Cycloalkin das achtgliedrige Cyclooctin. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit abnehmender Ringgröße die $\text{-C}\equiv\text{C-}$ -Einheit zunehmend verbogen wird. Dadurch wird die Überlappung der an der Dreifachbindung beteiligten p-Orbitale geringer und es liegt ein zunehmend diradikalischer Charakter vor, wodurch die Reaktivität deutlich steigt. Isomerisierungen von terminalen zu internen Alkinen sind exotherm und laufen, im Gegensatz zu Alkenisomerisierungen, basenkatalysiert ab. Additionen an der C-C-Dreifachbindung laufen meist nach dem *anti*-Mechanismus (mehr dazu in Kapitel 1.4.2) und entsprechend der Regel von Markovnikov ab^[1].

1.2 Glaserkupplung

Die seit 1869 bekannte Glaserkupplung bezeichnet die Kupplung zweier gleicher terminaler Alkine unter Bildung eines symmetrischen Bisacetylens^[2-5]. Es wird im basischen Milieu gearbeitet, wodurch zunächst eine Deprotonierung der Alkine zu den Alkinylanionen stattfindet. Als Katalysator kommen Kupfer(II)kationen zum Einsatz, die zuvor *in situ* durch Oxidation von Kupfer(I)salzen mit Sauerstoff gebildet wurden. Es entsteht ein viergliedriger Komplex aus je zwei Kupfer(II)kationen und Acetylidanionen. In diesem wird je ein Elektron auf jedes Kupfer(II)kation übertragen, welches somit zu Kupfer(I) zurück reduziert wird. Die Alkinylreste dimerisieren unter Abspaltung der Kupferkationen (siehe Abbildung 1.2).

1. Einleitung

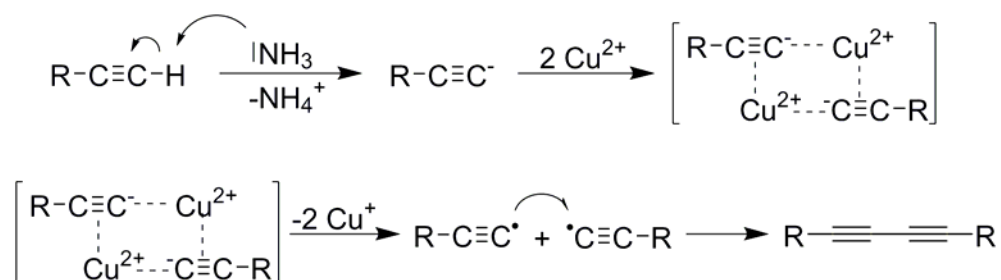


Abbildung 1.2: Glaserkupplung

Eng verwandt ist die ebenfalls oxidative Eglinton-Reaktion, die 1959 erstmals beobachtet wurde^[2, 3]. Das Prinzip ist dem der Glaser-Reaktion sehr ähnlich. Hier werden anstelle von Kupfer(I)salzen in katalytischen Mengen Kupfer(II)salze stöchiometrisch eingesetzt, als Base wird Pyridin und nicht Ammoniak verwendet.

1.3 Metallacetylide

Metallacetylide sind Komplexverbindungen aus Metallen mit σ -Donor-Liganden der Form $\text{RC}\equiv\text{C}^-$, die durch Deprotonierung terminaler Alkine entstehen und eine kovalente Bindung zu den Metallen ausbilden^[2]. Der Ligand ist valenzelektronisch zu CN^- , CO und N_2 . Alkynylkomplexe sind in Stöchiometrie, Farbe und magnetischen Eigenschaften den entsprechenden Cyanokomplexen ähnlich. Im Gegensatz zu CO und RNC reagiert $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ stark basisch, weshalb Acetylidkomplexe leicht hydrolytisch gespalten werden können. Daher empfiehlt es sich, die Synthese in schwach basischem Milieu durchzuführen.

1.3.1 Eigenschaften und Verwendung von Acetylid

Übergangsmetallacetyliden konnten bisher viele verschiedene Eigenschaften sowie Verwendungsmöglichkeiten zugeordnet werden. Der lineare Charakter der Acetylideinheit und ihre π -ungesättigte Natur machen sie zu geeigneten Bildungskomponenten für die Herstellung molekularer Leiter oder organometallischer oligo- sowie polymerer Materialien mit Eigenschaften wie z.B. optische Nichtlinearität, Lumineszenz, elektrische Leitfähigkeit und Flüssigkristallinität^[6-13]. Die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften eines Acetylidkomplexes sind dabei abhängig von dem eingesetzten Acetylidliganden und dem daran gebundenen Übergangsmetall. Dies wurde zum Beispiel von Yam et al. bewiesen, die in einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Acetylidkomplexen mit Kupfer(I), Silber(I), Gold(I), Rhenium(I) und Platin(I) u.A. die photophysikalischen Eigenschaften vergleichen^[7].

So zeigt zum Beispiel ein Kupferalkynylkomplex Emissionen von bis zu 81 nm höherer Wellenlänge als der entsprechende Silberkomplex von Mohr^[14] (vgl. Abbildung 1.3 und Tabelle

1. Einleitung

1.1). Ein anderes Beispiel aus der Arbeit von Yam et al. zeigt zwei von ihrem prinzipiellen Aufbau ähnliche Goldacetylide im Vergleich. Beide bestehen aus mehreren über dppm miteinander verbundenen Bausteinen des gleichen Typs bestehend aus je einem Gold(I)kation und einem Phenylacetylidanion. Auf diesem Aufbau beruhend wurden ein zwei- und ein dreikerniges Goldacetylid verglichen, wobei das dreikernige Molekül eine etwas höhere Emissionswellenlänge zeigt. Beide Moleküle wurden dann noch modifiziert, indem an jeden Phenylring in *para*-Position die elektronenschiebende Methoxygruppe eingeführt wurde. Dies ergibt im Fall des dreikernigen Komplexes nur geringfügige Abweichungen in den Emissionswerten, bei dem zweikernigen etwas stärkere, jedoch ließen sich keine eindeutigen Trends erkennen (vgl. Abbildung 1.4, Tabelle 1.2).

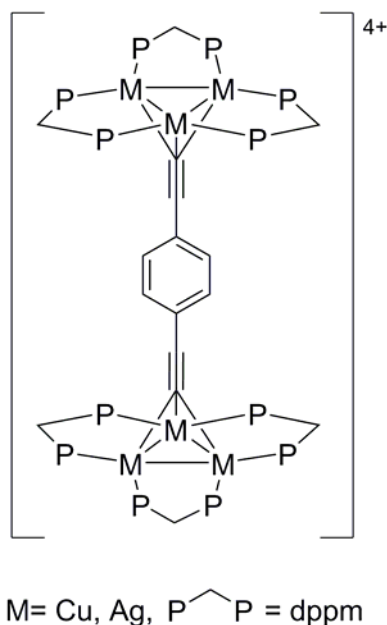


Abbildung 1.3: Metallacetylid

Medium (T/K)	Emissionswellenlänge $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\tau_0/\mu\text{s}$)	
	Kupfer	Silber
fest (298)	583 (222)	513 (351)
fest (77)	582	515
CH ₂ Cl ₂ (298)	596 (40)	515 (426)
EtOH/MeOH (4:1) (77)	579	510

Tabelle 1.1: Emission von Kupfer- und Silberacetylid^[7, 15]

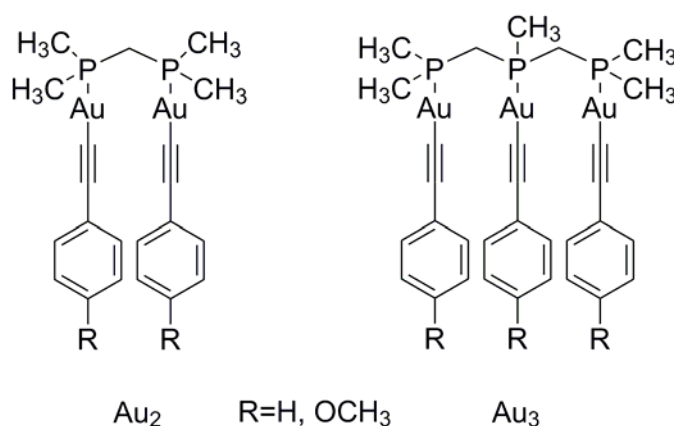


Abbildung 1.4: Gold(I)Acetylide

1. Einleitung

Medium (T/K)	Emissionswellenlänge $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\tau_0/\mu\text{s}$)	
	Au₂, R=H	Au₃, R=H
fest (298)	490 (0.42 ± 0.04)	538 (1.29 ± 0.13)
fest (77)	489	529
CH ₂ Cl ₂ (298)	528 (0.46 ± 0.05)	539 (1.05 ± 0.10)
	Au₂, R=OCH₃	Au₃, R=OCH₃
Fest (298)	521 (0.95 ± 0.09)	539 (1.16 ± 0.12)
Fest (77)	502	524
CH ₂ Cl ₂ (298)	438, 530 (3.43 ± 0.35)	530 (0.55 ± 0.06)

Tabelle 1.2: Emissionen der Gold(I)acetylide^[7, 16]

Übergangsmetallacetylide können auch als Katalysatoren für C-C-Bindungsknüpfungen verwendet werden^[17, 18]. Siliziumacetylide werden z.B. beim Aufbau von Kohlenstoffnetzwerken als Schutz vor Deprotonierung an der C-C-Dreifachbindung eingesetzt, wobei die Siliziumschutzgruppe später wieder entfernt wird, um weitere Aryl- oder Alkylverbindungen anzuknüpfen^[19, 20]. Bei vielen C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen entstehen zwischenzeitlich Metallacetylide als Zwischenprodukte, z.B. bei übergangsmetallkatalysierten Ringschlussreaktionen von Strukturen mit einer oder mehreren terminalen Alkynylgruppen^[21-23] oder zur Übertragung von Alkynylverbindungen auf andere Kohlenwasserstoffe^[24, 25]. In der in Kapitel 1.2 vorgestellten Glaserkupplung spielen Kupferacetylide eine entscheidende Rolle. Auch in der Sonogashira-Reaktion, bei der ein Acetylid ein Halogenidion substituiert, wird intermediär ein Kupferacetylid gebildet, welches dann den Alkynylrest auf einen Palladiumkatalysator überträgt, an dem die Kupplung an das Zielmolekül, z.B. Aryl oder Alkenyl, erfolgt^[2, 23, 26-28]. Bei der Stille-Kupplung werden mit Zinntrialkylen unter anderem Alkynyle (Abbildung 1.5) übertragen^[2, 28-31]. Dies läuft ähnlich ab wie bei der Sonogashira Reaktion: Zunächst wird R-X an einen Palladiumkatalysator oxidativ addiert. Im Übergangszustand wird ein viergliedriger Ring ausgebildet, während der Alkynylrest von Zinn auf Palladium übertragen wird. Das Zinnhalogenid verlässt den Komplex und in einem letzten Schritt wird das Kopplungsprodukt gebildet.

1. Einleitung

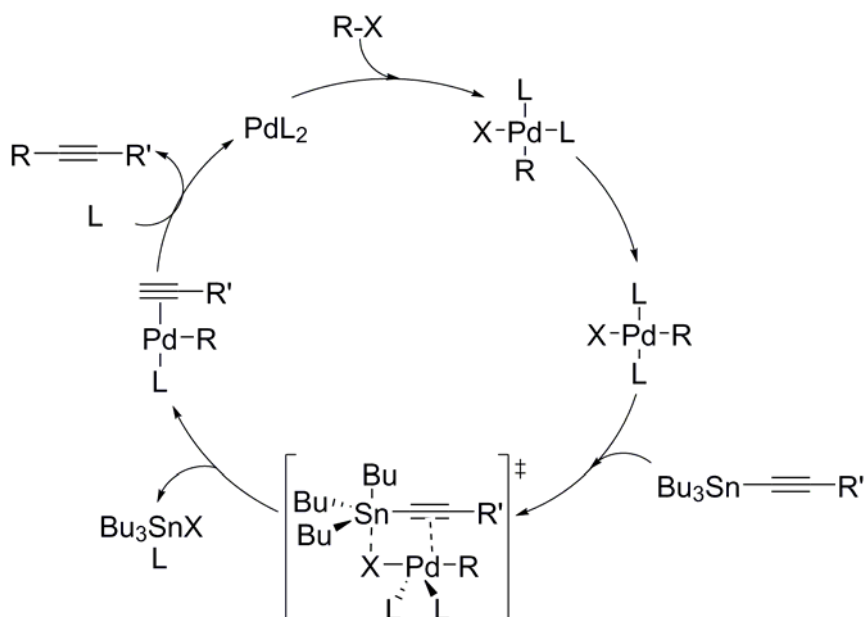


Abbildung 1.5: Stille-Kupplung

1.3.2 Übersicht verschiedener Metallacetylide

Zu Metallacetylen existieren bisher zahlreiche Arbeiten verschiedener Gruppen, so dass bis heute eine große Vielfalt an Verbindungen bekannt ist. Dabei gibt es sowohl ein- als auch mehrkernige Metallacetylide, Acetylide mit Übergangsmetallen, Alkali- und Erdalkalimetallen und Acetylide mit sowohl Alkali- als auch Übergangsmetallen. Einige mehrkernige Komplexe enthalten dabei multifunktionelle Liganden, die sowohl eine Acetyl- als auch eine koordinierende Funktion tragen. Im Folgenden sollen einige Beispiele zu den verschiedenen Varianten an Alkynylkomplexen präsentiert werden.

1.3.2.1 Einkernige Übergangsmetallacetylidkomplexe

Der einfachste Typ einkerniger Acetylidkomplexe entspricht der allgemeinen Formel MCCH , mit z.B. $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ^[32]. Ein weiterer verbreiteter Typ mit relativ einfachem Aufbau sind Acetylidkomplexe, deren Metallzentrum an einen Cyclopentadienylring koordiniert, sogenannte Halbsandwichkomplexe. Diese wurden bisher vorwiegend mit Eisen und Ruthenium hergestellt, es finden sich aber auch Molybdän- und Wolframderivate^[32-34]. Die Kopplung zweier solcher Halbsandwichkomplexe führt zu zweikernigen Komplexen, entweder mit zwei gleichen Kernen als Dimer einer Verbindung^[35], oder als gemischtkernige Verbindungen z.B. aus einem Molybdän- und einem Eisenhalbsandwichkomplex^[2], wobei die Synthese dieser Zweikerner aus Umsetzung der Metallprecursoren mit Zinndiinen erfolgt (siehe Abb.: 1.6).

1. Einleitung

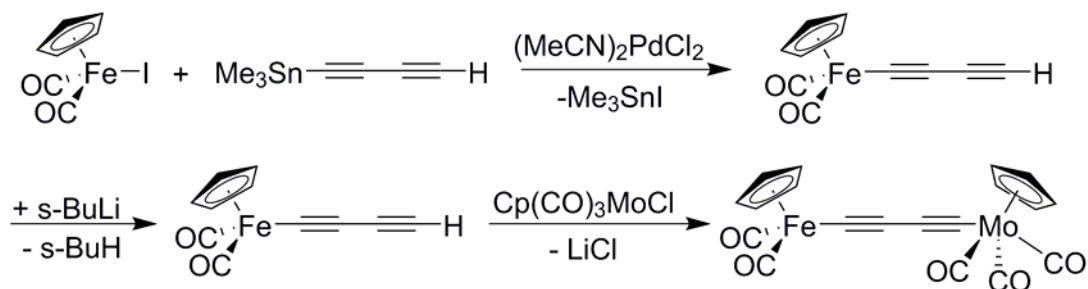


Abbildung 1.6: Synthese eines zweikernigen Metallacetylids aus Halbsandwichkomplexen

Eine Reihe vergleichsweise komplexer einkerniger Komplexe wurde von Wong et al. synthetisiert^[36], wobei es sich bei ihren Verbindungen um Di-, Tetra- und sogar Hexaalkynyle handelt. Ein Beispiel hierfür zeigt Abbildung 1.7.

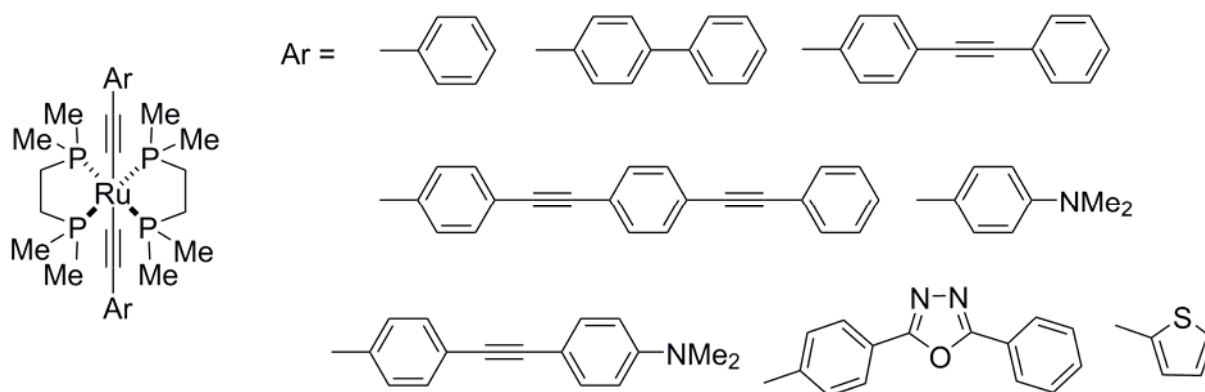


Abbildung 1.7: Einkernige Di-, Tetra- und Hexaalkynylkomplexe nach Wong

1.3.2.2 Mehrkernige Übergangsmetallacetylidkomplexe

Neben der Verbrückung zweier Metalle über 1,3-Butadieneinheiten gibt es noch weitere Möglichkeiten, mehrkernige Metallacetylide zu synthetisieren. Die einfachste Form ist, analog zu einfachen einkernigen Komplexen, der Typ $MC\equiv CM$ oder auch Verbindungen der Art $M(C\equiv C)_nM$ oder $RC\equiv C-M-M-C\equiv CR$ ^[37, 38]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Metallkerne durch verschiedene alkynylhaltige Brückenbausteine zu verbinden. Dies können Ethinyl-^[39] und *para*-Bisethinylbenzole sein^[40], mit denen unter Einsatz von z.B. Platin ganze Polymere erhalten werden können^[41]. Mit Triarylisocyanoharnstoffen, die an den Stickstoffatomen *para*-Ethinylbenzole tragen^[42], können symmetrische, dreikernige Komplexe gebildet werden. Ein vergleichsweise ausgefallener Brückenbaustein ist z.B. 2,6-Bis-(*N,N'*-dimethylamino-)methylen-3-ethinylbenzol, das mit Platin Polymere bildet, indem es sowohl einfach kovalent mit einem aromatischen Kohlenstoffatom als auch koordinativ mit beiden Stickstoffatomen an das Platin bindet^[43] (Abb.: 1.8).

1. Einleitung

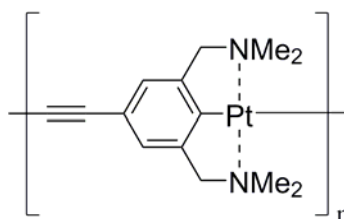


Abbildung 1.8: Platinacetylidpolymer

Auch gewinkelte Brückenbauteile wie z.B. Sauerstoff oder Schwefel mit zwei daran gebundenen *para*-Ethynylbenzolen können eingesetzt werden, die mit Gold und Quecksilber zweikernige Komplexe, mit Platin jedoch auch ganze syndiotaktische Polymere – also mit Zick-Zack-Anordnung - bilden können^[44]. Weiterhin können mehrkernige Komplexe entstehen, indem Metallkerne koordinativ mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung wechselwirken, an der bereits ein oder zwei andere Metalle kovalent gebunden sind^[41, 45-53]. Abbildung 1.9 zeigt einige Möglichkeiten dieses Prinzips auf. Eine weitere einfache Möglichkeit, mehrkernige Acetylidkomplexe zu bilden, besteht in der kovalenten Anbindung von Ferrocen an die Alkinyleinheit, z.B. von Platinacetylid^[54].

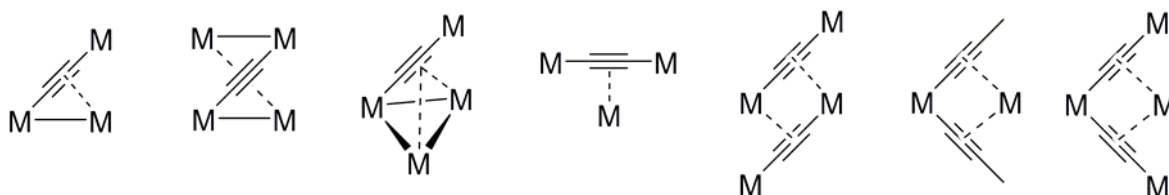


Abbildung 1.9: Darstellungsmöglichkeiten mehrkerniger Alkynylkomplexe

1.3.2.3 Acetylidverbindungen anderer Metalle

Nicht nur Übergangsmetalle eignen sich zur Synthese von Metallacetylid. So gibt es auch Arbeiten zu Alkali- und Erdalkalimetallen, wenn auch weit weniger als zu den Übergangsmetallen, da die Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe nur wenig Möglichkeiten zu unterschiedlichen Strukturen bieten. Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium wurden bisher erfolgreich mit Acetylid zu $MC\equiv CM$ umgesetzt^[55, 56]. Calcium, Strontium und Barium kristallisieren als MC_2 , wobei jede C_2 -Einheit oktaedrisch von sechs Metallkernen umgeben ist und jeder Metallkern wiederum oktaedrisch von sechs C_2 -Einheiten^[57]. S. Hermmersbach et al. konnten komplexere Verbindungen des Typs A_2MC_2 synthetisieren, die sowohl Übergangs- als auch Alkalimetalle enthalten mit A = Natrium oder Kalium und M = Platin oder Palladium^[58]. Sogar Lanthanoide und Actinoide eignen sich zur kovalenten Bindung an Alkinyleinheiten, wie Arbeiten von Edelmann zeigen^[59].

1. Einleitung

1.3.2.4 Bidentate Acetylidliganden

Eine weitere Möglichkeit mehrkernige Acetylidkomplexe herzustellen, ist der Einsatz bifunktioneller Liganden, die sowohl eine Alkinylfunktion tragen, über die kovalent Metalle angebunden werden können, als auch eine koordinierende Funktion, die weitere Metallzentren gleicher oder anderer Art binden. Ein solcher Ligand mit monodentater Funktion wird in Kapitel 1.3.2.5 vorgestellt. Liganden, die über zwei oder mehr Koordinationsstellen verfügen, d.h. die mit mehr als einer σ -Elektronenpaardonorgruppe an ein Zentralatom koordinieren, sind in Komplexen weit stabiler als solche, die nur eine Koordinationsstelle besitzen. Dieses als Chelateffekt bekannte Phänomen rührt aus der Entropieänderung her. Nach Austausch einzähniger Liganden durch mehrzählige mehr Teilchen vor als vor dieser Reaktion, wodurch die Entropie erhöht wird. Die entsprechenden Liganden werden als Chelatliganden bezeichnet.

Bisher gibt es nur sehr wenige Acetylidliganden, die zusätzlich über eine chelatisierende Funktion verfügen. Einer davon wurde 2008 von Koutsantonis et al. vorgestellt (Abbildung 1.10). Bei dem Liganden handelt es sich um ein 2,2'-Bipyridin mit Ethinylfunktion in *meta*-Stellung zu einem der Stickstoffatome der Pyridinringe, der an ein sechsfach koordiniertes Ruthenium(II)-Kation gebunden wurde, ohne jedoch ein weiteres Metallzentrum an die Stickstoffatome zu koordinieren^[60]. Im selben Jahr verwendeten Packheiser et al. diesen Liganden um unter Ausnutzung sowohl seiner Zweizähligkeit als auch der kovalenten Anbindung eines Metalls sowie unter Einsatz weiterer alkinylhaltiger Brückenelemente eine Verbindung zu synthetisieren, die insgesamt sechs verschiedene Metallzentren trägt^[61-63].

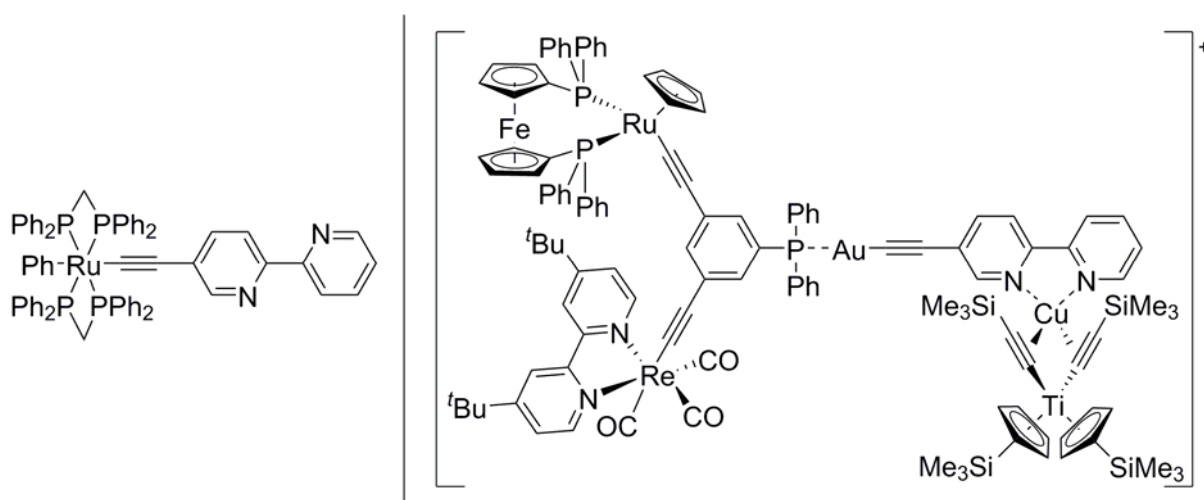


Abbildung 1.10: Komplexe mit bidentaten Acetylidliganden nach Koutsantonis (l.) und Packheiser (r.)

1. Einleitung

Ziessel et al. präsentierten Di- und Trialkynylliganden mit je drei zweizähligen heteroaromaten (Bipyridin oder Phenantrolin (phen)) sowie den dreizähligen Liganden Terpyridin (Terpy) mit einer Ethynylgruppe in *para*-Position am Hauptpyridinring. Mit diesen Liganden konnten durch Koordination von Ruthenium erfolgreich mehrkernige Komplexe synthetisiert werden^[64], wenngleich es sich hier nicht um Metallacetylide handelt (vgl. Abbildung 1.11).

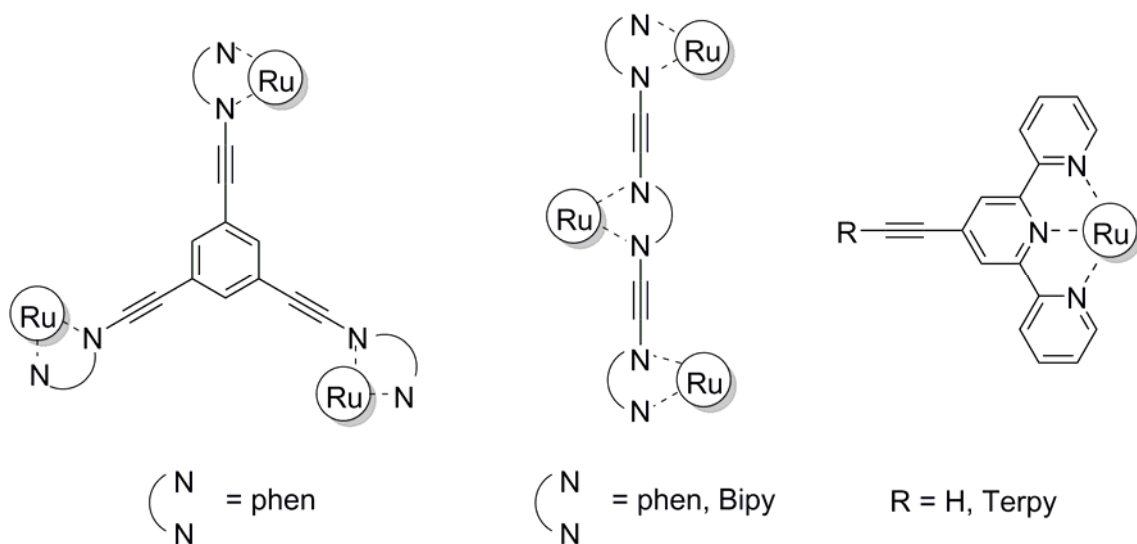


Abbildung 1.11: Mehrzählige Liganden nach Ziessel

1.3.2.5 Acetylidkomplexe nach Mohr und Puddephatt

Zwei Gruppen, die auf dem Gebiet der mehrkernigen, insbesondere Gold- und Platin-, Acetylidkomplexe Pionierarbeit geleistet haben, sind die von F. Mohr und R. J. Puddephatt. So wurden von Mohr et al. z.B. einfache Goldacetylidkomplexe hergestellt, bei denen organische Reste verschiedener Größen über eine Ethynyleinheit an Gold(I) geknüpft wurden, wobei unter anderem Thiophen, Pyridin und Methoxynaphthalin eingesetzt wurden. Als Neutralligand enthielten diese Komplexe Triphenylphosphan^[65, 66]. Ein zweikerniger Gold(I)-Eisen(II)-Komplex konnte unter Verwendung von Ferrocen ebenfalls synthetisiert werden. Auch wurden Komplexe mit zwei Goldzentren synthetisiert^[67, 68]. Von Puddephatt et al. wurden bisher einige Arbeiten an Goldpolymeren, die je nach Natur der enthaltenen Alkynyl-Linker linear oder verzweigt sind, sowie zu vergleichsweise einfachen gold- und alkynylhaltigen Ringstrukturen präsentiert^[69-73]. Die wohl bemerkenswertesten Strukturen im Rahmen der Arbeiten von Mohr und Puddephatt mit Gold sind die Catenane (vgl. Abbildung 1.12), Verbindungen bestehend aus zwei großen ein- oder zweifach ineinandergreifenden Ringstrukturen mit je zwei oder vier Alkynyleinheiten. Dabei wirken sekundäre Interringbindungskräfte, wie z.B. π - π - und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, sowie Wasserstoffbrückenbindungen den

1. Einleitung

Entropieeffekten, die zur Dissoziation führen würden, entgegen, sodass das Catenan gegenüber den beiden Einzelringen thermodynamisch bevorzugt sein kann^[74]. Ob nun das Gleichgewicht auf Seiten des Catenans oder der beiden Makrozyklen liegt, hängt maßgeblich von den verbrückenden Molekülen zwischen zwei Phosphoratomen bzw. zwei Alkinyleinheiten ab. Gruppen Z, die für einen längeren Abstand zwischen den Phosphoratomen sorgen, wie z.B. $(\text{CH}_2)_4$ oder $(\text{CH}_2)_5$, sowie Moleküle X, die einen Drehwinkel der anliegenden Arylgruppen von $45\text{-}90^\circ$ bewirken, begünstigen die Catenanbildung.

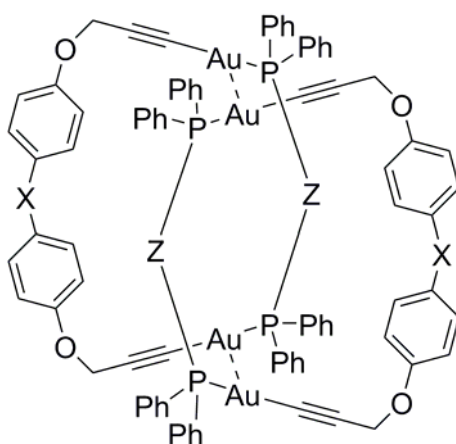


Abbildung 1.12: Aufbauprinzip der Catenane

Ein weiterer die Bildung der Catenane begünstigender Faktor ist die aurophile Wechselwirkung zwischen Gold(I)-Kationen. So richten sich die beiden ineinandergreifenden makrozyklischen Ringe so zueinander aus, dass jedes Gold(I)-Kation aus Ring 1 mit einem Gold(I)-Kation aus Ring 2 wechselwirkt, was bei zwei Goldkationen pro Ring zu insgesamt zwei Gold-Gold-Interaktionen im Catenan führt^[71, 72, 74-78]. Diese Gold-Gold-Wechselwirkungen zeigen üblicherweise Bindungsenergien von $29\text{-}46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und Bindungslängen von 2.75 bis 3.40 \AA .

Wie bereits erwähnt, arbeiten die Gruppen um Puddephatt und Mohr auch mit Platin, wenn auch weniger intensiv als mit Gold. Puddephatt et al. beschäftigten sich sowohl mit mehrkernigen gemischten Komplexen, die Gold und Platin enthalten^[79], als auch mit Platinpolymeren und Platinnetzwerken, deren Einzelmoleküle durch Ausnutzung der chelatisierenden Funktion ihrer zweizähligen Liganden miteinander verknüpft sind (siehe Abbildung 1.13)^[73].

1. Einleitung

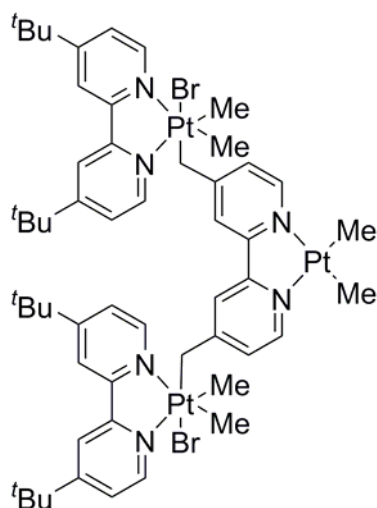


Abbildung 1.13: Platinnetzwerke nach Puddephatt

Im Gegensatz zu der Gruppe um Puddephatt, die bisher keine Liganden verwendeten, die sowohl alkinylligand als auch koordinierend sind, arbeiten Mohr et al. mit solchen Liganden, wobei einige davon einzähnig, andere zweizähnig koordinieren^[80, 81]. Im Rahmen dieser Dissertation sind dabei Untersuchungen zum Propargylpyrazolliganden (Abb. 1.14), der zur Synthese dieser Komplexe verwendet wurde, von besonderem Interesse. Zwei dieser Liganden wurden zunächst kovalent an ein Platin(II)-Kation gebunden. Diese Platinacetylide, einerseits *trans*-ständig mit zwei Triphenylphosphanliganden, andererseits *cis*-ständig mit einem 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) im Rückgrat stabilisiert, wurden mit $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)]$ umgesetzt. Dabei konnte unter Einsatz nur eines Äquivalents an Silber mit dem dppe-haltigen Platindiacetylid ein Komplex isoliert werden, bei dem sich beide Liganden tatsächlich so positionieren, dass sie ein Silberkation chelatisierend koordinieren. Dies konnte mithilfe eines ^{31}P -NMR-Spektrums nachgewiesen werden. Es zeigt für die Pt-P-Kopplungskonstante einen um ca. 100 Hz größeren Wert, als der entsprechende silberfreie Platinkomplex. Dies passt zu der Bindungswinkeländerung am Platin, die durch das Einnehmen der entsprechenden räumlichen Anordnung der Alkinylliganden bedingt ist.

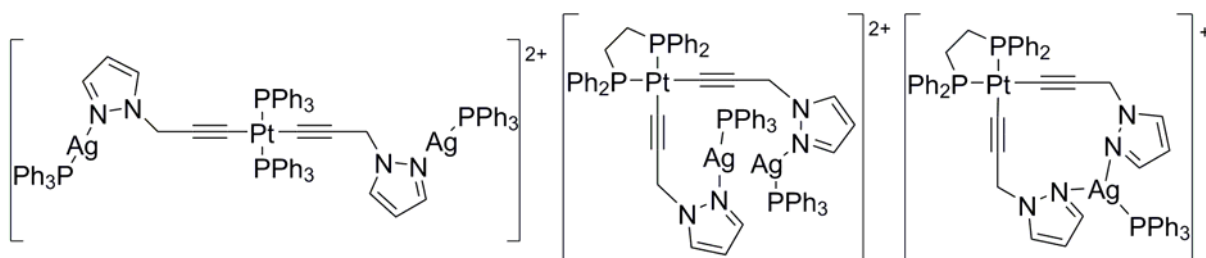


Abbildung 1.14: Mehrkernige Platinacetylide nach Mohr^[77] unter Verwendung von Propargylpyrazolliganden

1. Einleitung

1.4 Katalyse

1.4.1 Begriff der Katalyse und historischer Überblick

Im Juli 1823 erfand Johann Wolfgang Döbereiner das erste Feuerzeug, welches heute als das „Döbereiner'sche Feuerzeug“ weltberühmt ist^[28]. Damit wurde erstmals gezielt das Prinzip der Katalyse zur Herstellung von Geräten genutzt. Inzwischen wird Katalyse in vielen Bereichen des Alltags angewandt und der Begriff der Katalyse ist weit verbreitet. Im Folgenden werden einige Grundprinzipien der Katalyse erklärt. [Behr]

Der erste Versuch, die Katalyse zu beschreiben, stammt von Jöns Jakob Berzelius aus dem Jahr 1836. Seiner Meinung nach weckt bei der Katalyse ein bestimmter Stoff, der Katalysator, durch seine bloße Anwesenheit in den Edukten die Fähigkeit eine Reaktion miteinander einzugehen. Er führte das augenscheinlich auf eine Bindungsdissoziation in den Edukten, hervorgerufen durch den Katalysator, zurück. Heutzutage wird der Katalysator als ein Stoff definiert, der durch Reaktion mit den Edukten einen neuen Reaktionsweg öffnet, welcher einer geringeren Aktivierungsenergie bedarf als die Reaktion zwischen den Edukten ohne Katalysator. Durch diese Herabsetzung der Aktivierungsenergie findet die Reaktion schneller statt. Gegen Ende der Reaktion bildet sich der Katalysator zurück, die Produkte sind von ihm abgetrennt. Der nun wieder in seiner Ursprungsform vorliegende Katalysator kann den Katalysezyklus mit neuen Eduktteilchen von vorne beginnen.

Der Katalysator muss also mehrere Kriterien erfüllen: er muss mit mindestens einem der Edukte reagieren, die Reaktion beschleunigen, geht unverbraucht aus der Reaktion wieder hervor und kann den Katalysezyklus mehrfach durchlaufen^[28, 82]. Das letzte Argument lässt erkennen, dass bei einer katalysierten Reaktion der Katalysator in weit geringerer Menge eingesetzt werden kann, als die Edukte. Ein solcher Katalysezyklus besteht aus mehreren Schritten, wie Abbildung 1.15 zeigt. Der Katalysator K bildet zunächst mit einem der Edukte (A) ein Zwischenprodukt KA. Dieses reagiert mit einem weiteren Edukt (B), sodass es zu einer Verbindung aller drei Ausgangsmoleküle kommt. Die beiden Edukte bilden mindestens eine Bindung zueinander aus, die Bindungen zum Katalysatormolekül werden getrennt und das Produkt ist entstanden.

1. Einleitung

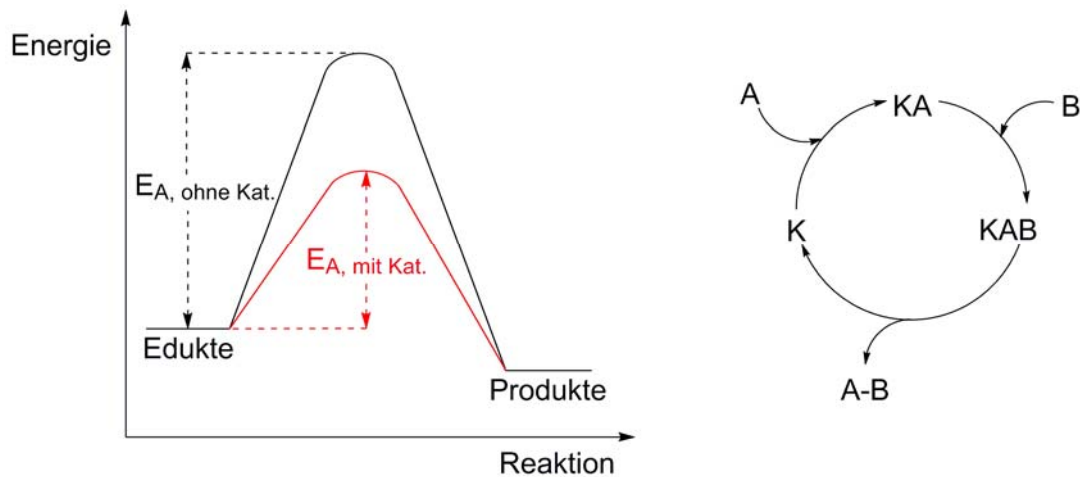


Abbildung 1.15: Energieschema katalysierte vs. unkatalysierte Reaktion (links),
Katalysezyklus (rechts)

Ein weiterer Vorteil den die Katalyse - insbesondere die homogene Katalyse - bietet, ist die Anwendung produktspezifischer Katalysatoren, d.h. Katalysatoren, die so beschaffen sind, dass sie aus einer Variation möglicher Produkte nur ein spezielles entstehen lassen, z.B. indem der Katalysator entweder R- oder S-chiral ist und statt einem Racemat nur das entsprechende Produktenantiomer entstehen lässt.

Es werden verschiedene Arten der Katalyse unterschieden. Während bei der Biokatalyse Enzyme als Katalysatoren fungieren, unterscheiden sich homogene und heterogene Katalyse von der Anzahl der Phasen, die während der Reaktion vorliegen. Das heißt, bei der homogenen Katalyse liegen Edukte, Produkte sowie Katalysator in ein und derselben Phase vor, während bei der heterogenen Katalyse die an der Reaktion beteiligten Stoffe in mindestens zwei verschiedenen Phasen vorliegen. Dabei kann es sich um Fest- und Flüssigphase, zwei (oder mehr) verschiedene Flüssigphasen, oder Flüssig- und Gasphase handeln. Der Katalysator liegt getrennt von Produkten und Edukten in einer eigenen Phase vor, wodurch er nach der Reaktion einfach zu isolieren ist. Im Folgenden werden die charakteristischen Merkmale der homogenen sowie der heterogenen Katalyse kurz vorgestellt.

Homogene Katalyse:

Die homogene Katalyse bietet aufgrund des Vorliegens aller Reaktanden in derselben Phase den großen Vorteil, dass die Reaktion einfach und ungehindert stattfinden kann, da alle katalytisch aktiven Zentren frei zugänglich sind. Ein weiterer sehr großer Vorteil ist, dass in der homogenen Katalyse für jede Reaktion „maßgeschneiderte“ Katalysatoren entworfen und

1. Einleitung

zum Einsatz gebracht werden können, die den gewünschten Reaktionsbedingungen angepasst werden können, vor allem aber - wie oben schon angedeutet - die Selektivität für die Synthese gewünschter Produkte erhöhen sollen. Zudem können während der Reaktion mithilfe spektroskopischer Methoden die Reaktionsmechanismen relativ einfach untersucht werden. Ein Nachteil ist die schlechte Isolierbarkeit von Produkten und Katalysator, die meist zu aufwendigen Aufarbeitungsschritten führt.

Heterogene Katalyse:

Bei der heterogenen Katalyse werden oft Feststoffkatalysatoren eingesetzt, da diese nach der Reaktion einfach aus der Reaktionslösung abfiltriert und vor dem nächsten Einsatz gewaschen werden können. Feste Katalysatoren sind zudem robuster gegenüber z.B. hohen Temperaturen oder pH-Wert-Änderungen. Jedoch muss bei der Herstellung fester Katalysatoren darauf geachtet werden, die Oberfläche durch z.B. hohe Porosität oder Feinpulvrigkeit zu erhöhen, da die Edukte den Katalysatorkern nur durch die äußere Oberfläche erreichen können und nur Oberflächenmoleküle katalytisch aktiv sein können. Auch bei Systemen, die aus mehreren Flüssigphasen bestehen, ist das Problem der Katalysatorabtrennung umgangen, jedoch müssen hier Phasentransferkatalysatoren eingesetzt werden, die an der Grenzfläche der verschiedenen Phasen sitzen und die Reaktion der in den verschiedenen Phasen befindlichen Reaktanden miteinander ermöglichen. Der Einsatz maßgeschneiderter Katalysatoren ist bei der heterogenen Katalyse allerdings schwierig.

Ein Beispiel eines katalytischen Prozesses im Alltag ist die Herstellung von Schwefelsäure, mit einer Weltjahresproduktion von ca. $140 \cdot 10^6$ t (Stand 2004)^[82] eines der wichtigsten großtechnischen Produkte. Anfang des 19. Jahrhunderts wurde hierfür das sogenannte Bleikammerverfahren verwendet, bei dem in Wasser gelöstes Schwefeldioxid mit Salpetersäure als Katalysator umgesetzt wurde, also eine homogenkatalytische Reaktion^[83]. Inzwischen wurde das Bleikammerverfahren durch das heterogenkatalytische Kontaktverfahren abgelöst, das als Katalysator V_2O_5 auf dem Träger SiO_2 verwendet^[82].

Eine Möglichkeit, die Vorteile von homogener und heterogener Katalyse zu kombinieren besteht darin, einen Homogenkatalysator über ein Linkermolekül an einen Feststoffträger zu binden. Bei dieser Methode wird von „Heterogenisierung“ gesprochen.

1. Einleitung

Übergangsmetall-Katalyse

Übergangsmetallkomplexe spielen in der homogenen Katalyse eine große Rolle als Katalysatoren. Dabei werden sogenannte Präkatalysatoren eingesetzt, Übergangsmetallkomplexe, die entweder über eine freie Koordinationsstelle verfügen, oder vor der eigentlichen Reaktion durch Dissoziation eines Liganden eine solche schaffen^[2]. Das Edukt koordiniert dann an das Übergangsmetall und wird so aktiviert. Der anschließende Reaktionsverlauf besteht aus mehreren Elementarschritten, die in Tabelle 1.3 mit ihren jeweiligen Änderungen in der Valenzelektronenzahl ΔVE , Oxidationsstufe ΔOS und Koordinationszahl ΔKZ aufgeführt sind.

Elementarschritt	ΔVE	ΔOS	ΔKZ
Lewis-Säure-Ligand-Dissoziation/ Assoziation	0	0	-1 / +1
Lewis-Base-Ligand-Dissoziation/ Assoziation	-2 / +2	0	-1 / +1
Oxidative Addition \leftrightarrow Reduktive Eliminierung	+2 / -2	+2 / -2	+2 / -2
Insertion \leftrightarrow Extrusion	-2 / +2	0	-1 / +1
Oxidative Kupplung \leftrightarrow Reduktive Spaltung	-2 / +2	+2 / -2	0

Tabelle 1.3: Elementarschritte einer übergangsmetallkatalysierten Reaktion

1.4.2 Transferhydrierung

Unter einer Hydrierungsreaktion wird die Anknüpfung je eines Wasserstoffatoms an die Bindungspartner einer C-C-, C-N- oder C-O-Mehrfachbindung verstanden, wobei im einfachsten Fall elementarer Wasserstoff zum Einsatz kommt^[2, 28]. Eine Hydrierung kann sowohl homogen- als auch heterogenkatalytisch durchgeführt werden. Die H₂-Aktivierung in homogener Phase kann dabei auf drei verschiedene Arten erfolgen: unter homo- oder heterolytischer Spaltung des Wasserstoffs vor Koordination eines Wasserstoffatoms an einen Übergangsmetallkatalysator oder durch oxidative Addition an das zentrale Metallatom.

Die Addition eines Moleküls A-B an Alkene erfolgt in der Regel als *anti*-Addition^[1], bei der zunächst ein konzertierter, dreigliedriger Übergangszustand bestehend aus den beiden Alkenyl-C-Atomen und dem elektrophilen A⁺ gebildet wird (Abbildung 1.16 oben). Es folgt ein Rückseitenangriff des nucleophilen B⁻ und die Aufhebung des dreigliedrigen Übergangszustands. Diesem Schema folgend, würde eine Addition von H₂ zu Produkten führen, deren hydrierte C-Atome die gleiche Symmetrie besitzen, also R,R oder S,S. Der mehrstufige Mechanismus einer Katalyse am Übergangsmetall bewirkt jedoch eine Aufhebung des Symmetrieverbots^[2]. Das heißt, die katalytische Hydrierung von Alkenen ist eine *syn*-Addition und führt zu den entsprechenden Produkten. Daraus folgt, dass die beiden hydrierten Kohlenstoffatome unterschiedliche Symmetrie besitzen, also eines R- und eines S-Konfiguration (Abbildung 1.16 mitte und unten).

1. Einleitung

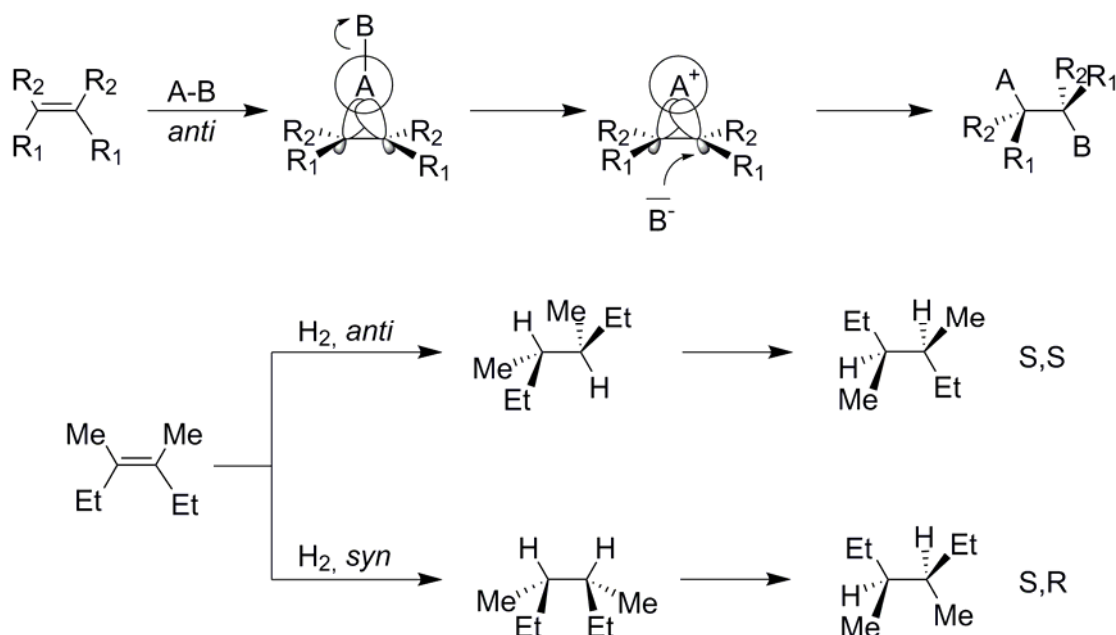


Abbildung 1.16: Additionsreaktionen an Alkenen: Mechanismus einer *anti*-Addition (oben), *anti*-Hydrierung (mitte), *syn*-Hydrierung (unten)

Der erste homogene Hydrierkatalysator $RhCl(PPh_3)_3$ wurde 1965 von Wilkinson entdeckt. Damit dieser Katalysator hydrieraktiv wird, muss er zunächst durch oxidative Addition von Wasserstoff in einen entsprechenden Rhodium(III)-hydridokomplex überführt werden, wie in Abbildung 1.17 zu sehen ist. Die Addition des Wasserstoffs erfolgt *cis*-ständig.

Eine weitere wichtige Klasse von Hydrierkatalysatoren ist die des Noyori-Typs. Sie zeichnen sich durch Komplexe aus, die einen chiralen, zweizähligen Diphosphinliganden tragen wie z.B. 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP), der aufgrund seiner Chiralität zur asymmetrischen Hydrierung führt, bei der unter Verwendung prochiraler Verbindungen die Bildung eines Enantiomeren der des anderen deutlich bevorzugt stattfindet.

1. Einleitung

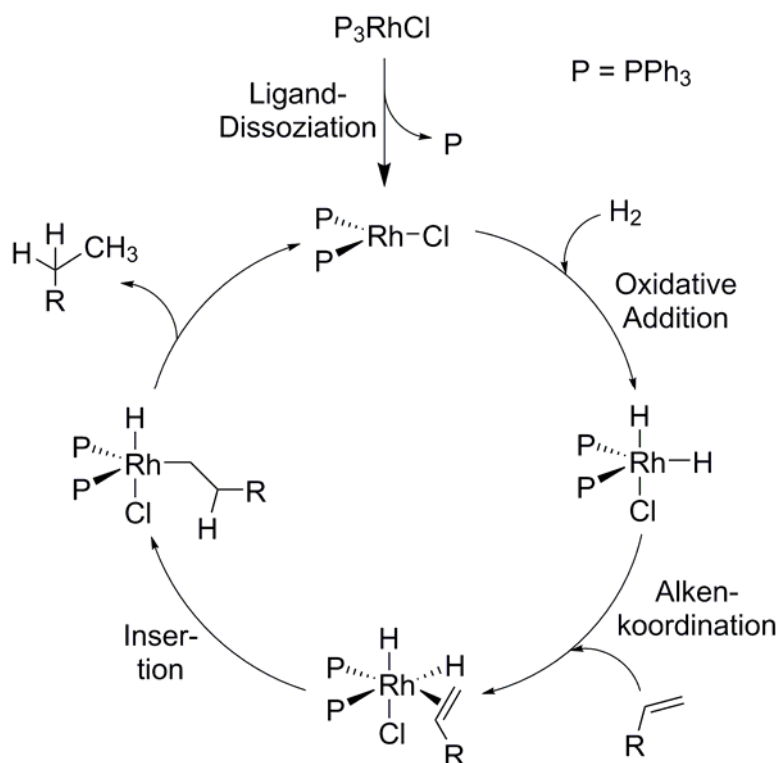


Abbildung 1.17: Mechanismus der Hydrierung am Beispiel einfach substituierter Alkene

Wird zur Hydrierung anstelle von molekularem Wasserstoff ein anderes Reagenz herangezogen, das zwei Wasserstoffatome auf das zu hydrierende Substrat überträgt, wird von einer *Transferhydrierung* gesprochen (siehe Abbildung 1.18). Ein beliebter Wasserstoffdonor ist Isopropanol, da es kostengünstig und nichttoxisch ist und über gute Lösungsmiteileigenschaften verfügt. Es wird dabei selbst zu Aceton oxidiert. Primäre Alkohole sind für die Transferhydrierung nur bedingt geeignet, da sie nach Abgabe des Wasserstoffs Aldehyde bilden, welche wiederum am Katalysator decarbonylieren, also eine Carbonylgruppe auf das Übergangsmetall übertragen, die dort eine Koordinationsstelle besetzt und somit die katalytische Aktivität behindern kann. Auch Ameisensäure oder Ammoniumformiat werden häufig eingesetzt. Geeignete Katalysatoren sind, wie auch bei der Hydrierung mit elementarem Wasserstoff, Komplexe von Rhodium, Ruthenium oder Iridium. Um die Deprotonierung des Wasserstoffdonors zu beschleunigen, werden der Reaktion Basen zugegeben. Der Mechanismus der Transferhydrierung ist noch nicht vollständig geklärt und wird noch untersucht. Eine Hypothese stellt der *Dihydridmechanismus*^[28] dar, der davon ausgeht, dass nach Aufspaltung des Wasserstoffdonors in H^+ und z.B. RO^- , diese beiden Komponenten an das Übergangsmetall koordiniert werden (Abbildung 1.19). Anschließend wird das zweite verfügbare Wasserstoffatom von RO^- abgespalten und direkt an das Übergangsmetall gebunden, wobei die C-O-Doppelbindung entsteht und das Keton den Komplex verlässt. Erst dann kommt es zur

1. Einleitung

Übertragung des ersten H-Atoms auf die zu hydrierende Verbindung. Eine andere Theorie geht davon aus, dass vor Bildung und Abgang des Ketons ein sechsgliedriger cyclischer Übergangszustand gebildet wird^[84], indem das erste Wassertoffatom direkt vom Wasserstoffdonor auf die Zielverbindung übertragen wird (siehe Abbildung 1.20). Für diesen Mechanismus wären Hauptgruppenmetallverbindungen typisch.

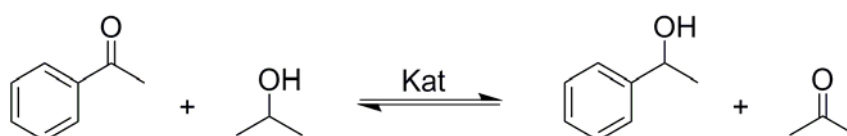


Abbildung 1.18: Reaktionsschema Transferhydrierung am Beispiel von Acetophenon

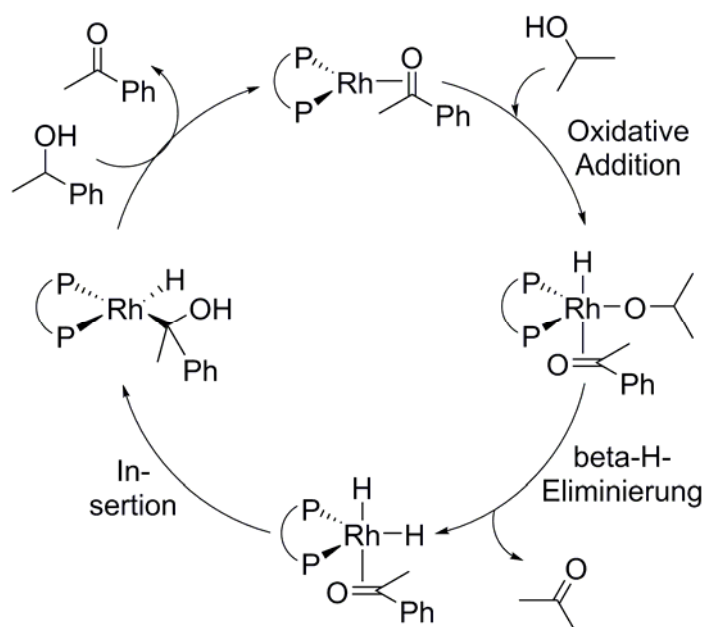


Abbildung 1.19: Dihydridmechanismus der Transferhydrierung

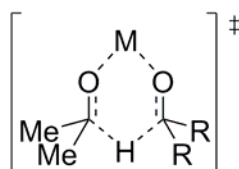


Abbildung 1.20: Möglicher Übergangszustand der Transferhydrierung

2. Zielsetzung

Zunächst sollten im Rahmen dieser Arbeit zwei neue Liganden hergestellt werden: 2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin, ausgehend von Pyrazolylpyridin, und sein um einen propargylierten Pyrazolring erweitertes Pendant 2,6-Bis(1-(prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin. Beide besitzen aufgrund ihrer terminalen Alkinfunktionen nach deren Deprotonierung stark ausgeprägte σ -Donoreigenschaften, was sie in die Lage versetzen sollte, kovalente Bindungen zwischen den terminalen Alkynylkohlenstoffatomen und Übergangsmetallen auszubilden. Zudem verfügen beide Liganden über mehrere Stickstoffatome mit freien Koordinationsstellen und σ -Donor- bzw. π -Akzeptoreigenschaften, wodurch sie attraktive Chelatliganden darstellen.

2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin sollte auf seine Fähigkeit, einfache Acetylde mit verschiedenen Übergangsmetallen zu bilden, getestet werden. Hierfür wurden als Übergangsmetalle neben Silber, Kupfer und Gold auch Eisen und Ruthenium ausgesucht, um den zu den Bitcon und Whiteley'schen Komplexen^[34] analogen Typ an Acetylidkomplexen zu bilden, wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Auch die Möglichkeit, eine zweikernige Metallverbindung - in diesem Fall Dicobaltoctacarbonyl - an die C-C-Dreifachbindung zu koordinieren, sollte überprüft werden. Nach erfolgreicher Reaktion an der Alkynylfunktion sollte geprüft werden, ob unter Ausnutzung der chelatisierenden Funktion des Pyrazolylpyridinteils ein weiteres Metallzentrum, z.B. Ruthenium, an die beiden freien Stickstoffatome koordinierbar ist.

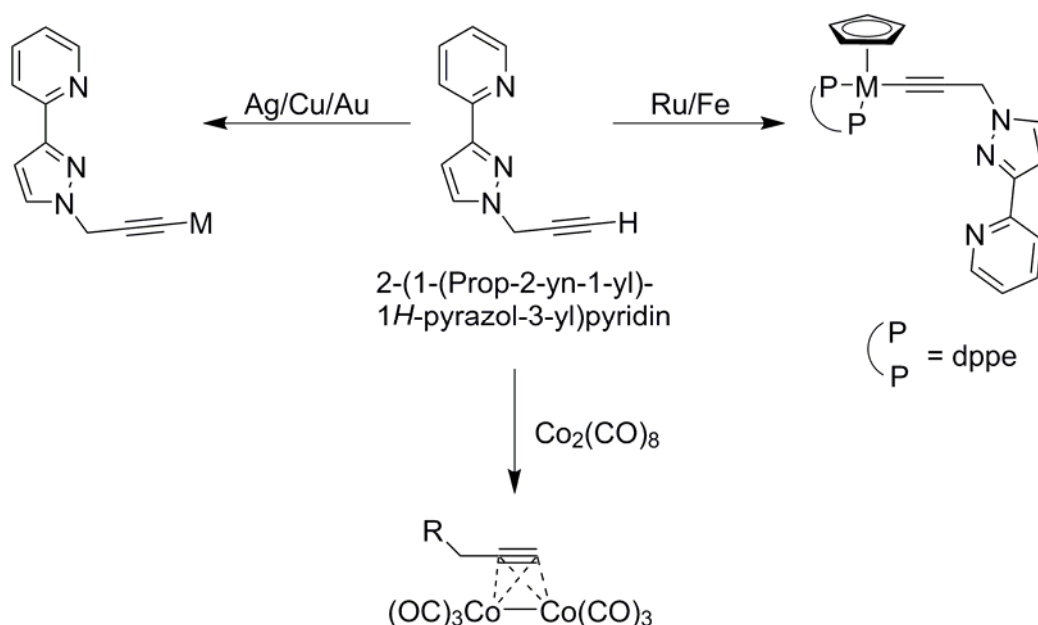


Abbildung 2.1: Metallverbindungen mit 2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin

2. Zielsetzung

Inspiziert durch die Arbeit von Mohr^[81] wurde die Umsetzung mit verschiedenen Platinprecursoren zu den entsprechenden diamagnetischen Diacetylidn durchgeföhrt. Auch hier war, wie in Abbildung 2.2 zu sehen, das Ziel, durch kovalente Anbindung des Platins an die C-C-Dreifachbindung und Koordination eines weiteren Metallzentrums je Ligand, dreikernige Komplexe zu synthetisieren. Als zu koordinierende Übergangsmetalle wurden dabei Ruthenium, Palladium, Silber, Kupfer und auch Zink eingesetzt. Neben Platin sollte auch Palladium zur Bildung eines Diacetylids herangezogen werden.

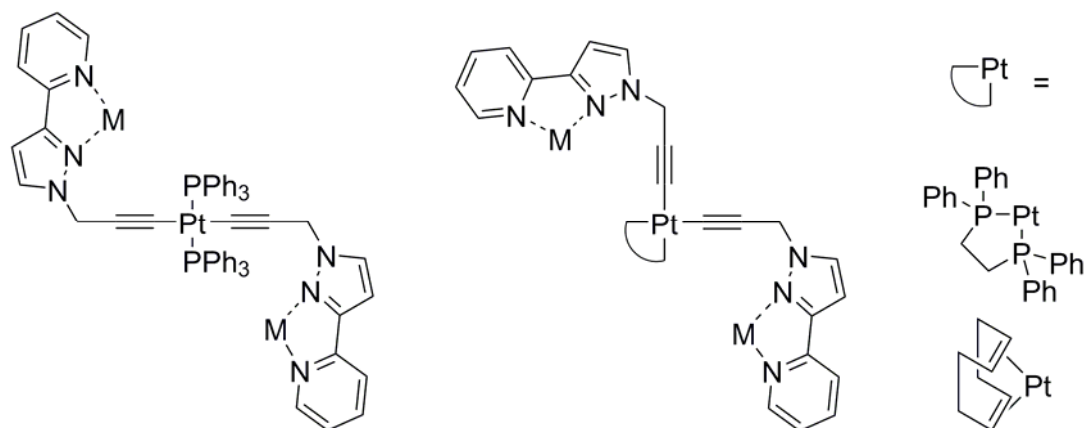


Abbildung 2.2: Dreikernige Komplexe mit 2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin

Desweiteren sollte überprüft werden, ob die Glaserkupplung, also die Verknüpfung zweier Moleküle zwischen ihren Alkylgruppen unter Erhalt der C-C-Dreifachbindungen, mit dem Ligand durchgeföhrt werden kann. Nach anschließender Koordination von Metallzentren könnten zweikernige Dialkynylkomplexe erhalten werden.^[2-5]

Auch der Ligand 2,6-Bis(1-(prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin sollte dem Versuch, Platin kovalent an die C-C-Dreifachbindungen zu knüpfen unterworfen werden. Auf diese Weise ist die Synthese von Ringen mit zwei oder mehr Einheiten dieser Verbindung oder sogar Polymeren vorstellbar (vgl. Abb. 2.3).

2. Zielsetzung

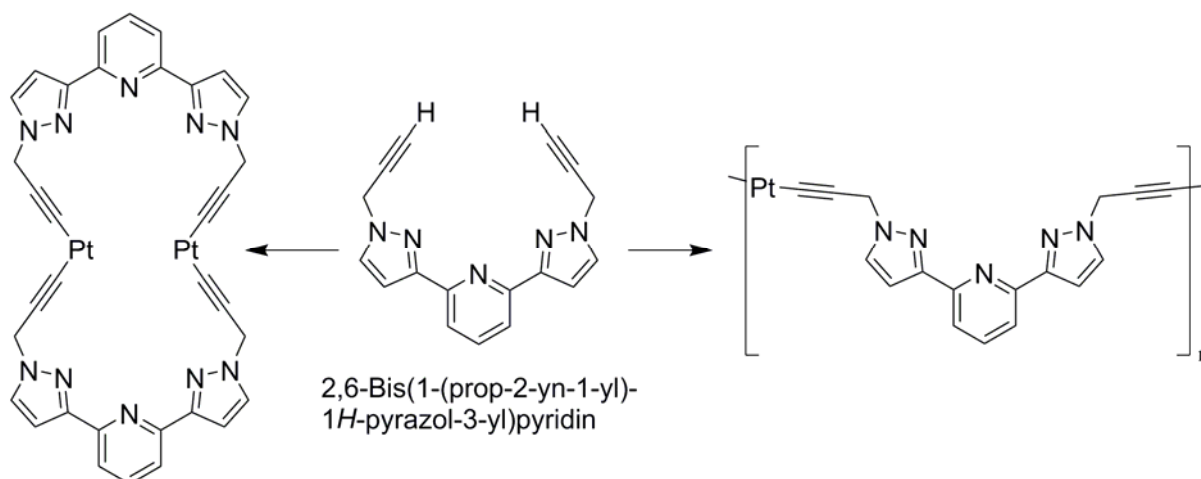


Abbildung 2.3: Beispiele Platinacetylide mit 2,6-Bis(1-(prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin

Wie Ziessel et al. zeigten, eignen sich Terpyridine, die dem 2,6-Bis(1-(prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin in Aufbau und Struktur ähneln, gut zur Koordination von Ruthenium^[64], während Li et al. an Verbindungen mit einem 2,6-Bispyrazolylpyridingrundgerüst Platin koordinierten^[63]. Beides sollte also theoretisch auch mit der hier präsentierten Verbindung möglich sein. Da sich, wie in Kapitel 1.4.2 dargelegt, Ruthenium für die Transferkatalyse eignet, sollte im Rahmen dieser Arbeit Ruthenium an 2,6-Bis(1-(prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin koordiniert werden um einen oktaedrischen 18-VE-Komplex zu erhalten, wobei der Ligand meridial positioniert ist. Der Metallacyclus ist viergliedrig und besitzt somit eine zur Hydrierung geeignete Ringgröße^[28]. Dieser Komplex wurde auf seine katalytische Aktivität bezüglich der Transferhydrierung am Beispiel von Acetophenon getestet (Abb. 2.4).

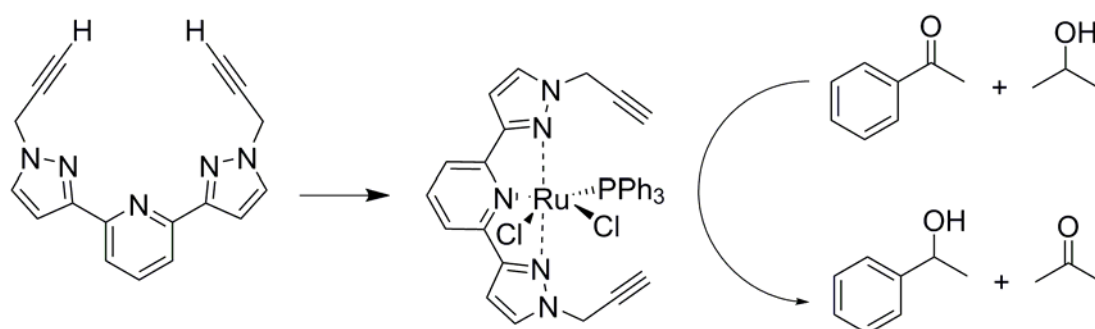


Abbildung 2.4: Transferhydrierkatalysator mit Ligand 2,6-Bis(1-(prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin

3. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst, angefangen mit der Synthese, alle Arbeiten rund um Ligand **4** präsentiert. Danach werden die Synthese von Ligand **34** sowie die Versuche, mit ihm Metallacetylide zu bilden, besprochen. Abschließend wird die katalytische Aktivität eines aus Verbindung **34** resultierenden Rutheniumkomplexes am Beispiel der Transferhydrierung dargestellt.

3.1 Synthese von 2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (**4**)

Die Synthese von Verbindung **4**, dargestellt in Abbildung 3.1, beginnt mit 2-Acetylpyridin (**1**), welches mit DMFDMA unter Freisetzung zweier Äquivalente Methanol zu 3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)propenon (**2**) reagiert. Die anschließende Ringschlussreaktion mit Hydrazinmonohydrat unter Abspaltung von Wasser und Dimethylamin liefert Pyrazolylpyridin (**3**)^[85]. Der letzte Schritt besteht in einer nucleophilen Substitutionsreaktion zweiter Ordnung am Propargylhalogenid. Hierzu wird eine Base eingesetzt, um die Abtrennung von HX zu initiieren und, entsprechend einer S_N2-Reaktion, im polar aprotischen Lösungsmittel gearbeitet^[86].

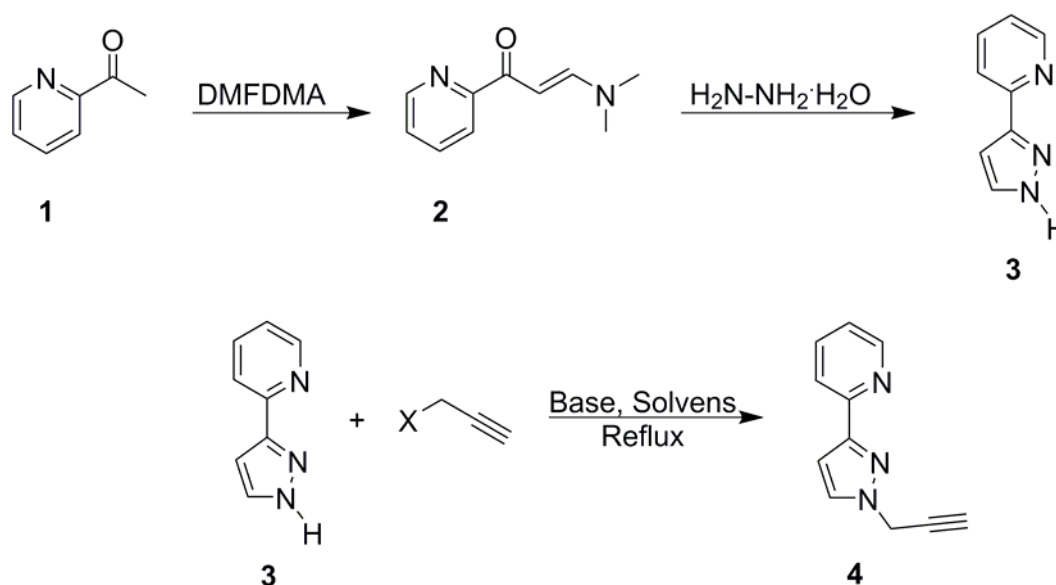


Abbildung 3.1: Syntheseweg für Verbindung **4**

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1.1 Synthese von 3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)propenon (**2**)

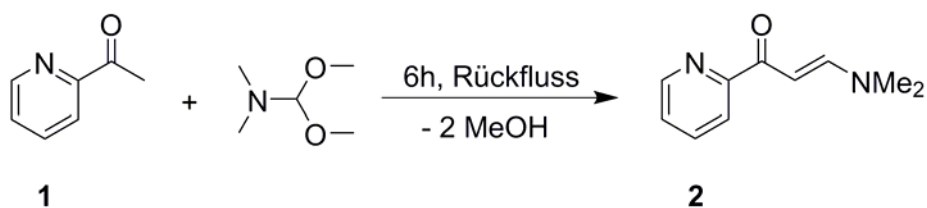


Abbildung 3.2: Synthese von **2**

Die Synthese von 3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)propenon (**2**), die den ersten Schritt auf dem Syntheseweg zu dem Liganden **4** darstellt (Abb. 3.2), wurde wie in der Literatur beschrieben ausgehend von 2-Acetylpyridin mit DMFDMA durchgeführt^[85]. Nach 6 h Rühren der Mischung beider Komponenten unter Rückfluss und einfacher Aufarbeitung in Pentan konnte Verbindung **2** sauber und in Ausbeuten von bis zu 78 % erhalten werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 3.3) ist bei hohem Feld bei 2.91 und 3.17 ppm je ein Singulett zu sehen, welche den beiden Aminomethylgruppen zugeordnet werden können. Aufgrund der gehinderten Rotation um die C-N-Bindung ergeben sich zwei verschiedene Signale. Das olefinische Proton in Nachbarschaft zur Aminogruppe zeigt ein Dublett bei 6.39, sein Pendant neben der Carbonylgruppe bei 7.78 ppm mit einer Kopplungskonstante von 12.4 Hz. Das 3-Pyridylproton liefert ein Dublett bei 7.97 ppm, sein Nachbar in *para*-Stellung ein Triplett vom Dublett bei 7.90 ppm. Das Dublett vom Dublett vom Dublett bei 7.50 ppm ist dem Pyridinyl-H-Atom in 5-Position zuzuordnen. Das Dublett bei 8.63 ppm, das bei genauerer Betrachtung schwache Anzeichen einer Aufspaltung in ein Dublett vom Dublett vom Dublett zeigt, gehört zu dem *ortho*-Pyridylproton.

Das ¹³C-NMR (Abbildung 3.4) zeigt für die Carbonylgruppe ein stark tieffeldverschobenes Signal bei 184.7 ppm. Die Olefin-C-Atome zeigen Signale bei 155.8 ppm für das neben dem Stickstoffatom und bei 90.1 ppm für das in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe. Für die C-Atome in *ortho*-Position am Pyridin können Signale bei 154.3 ppm für das substituierte und bei 148.4 ppm für das unsubstituierte Kohlenstoffatom detektiert werden. Das Signal bei 125.7 ppm ist dem *para*-C-Atom zuzuordnen. Für das Kohlenstoffatom in 5-Position ist ein Peak bei 137.0, für das in 3-Position einer bei 121.1 ppm zu sehen. Wie auch schon im ¹H-NMR zeigen auch hier die Aminomethylgruppen zwei verschiedene Signale bei 44.6 und bei 37.2 ppm.

3. Ergebnisse und Diskussion

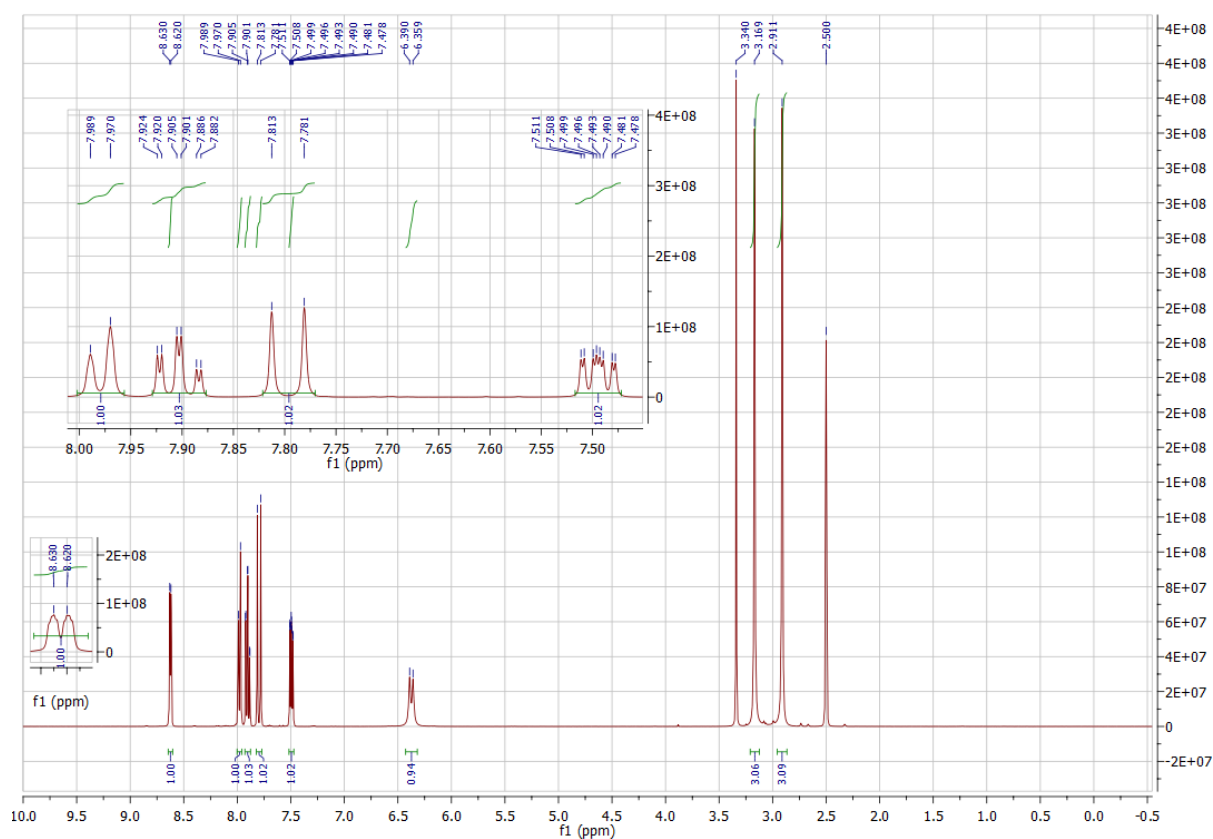


Abbildung 3.3: ¹H-NMR-Spektrum von **2**

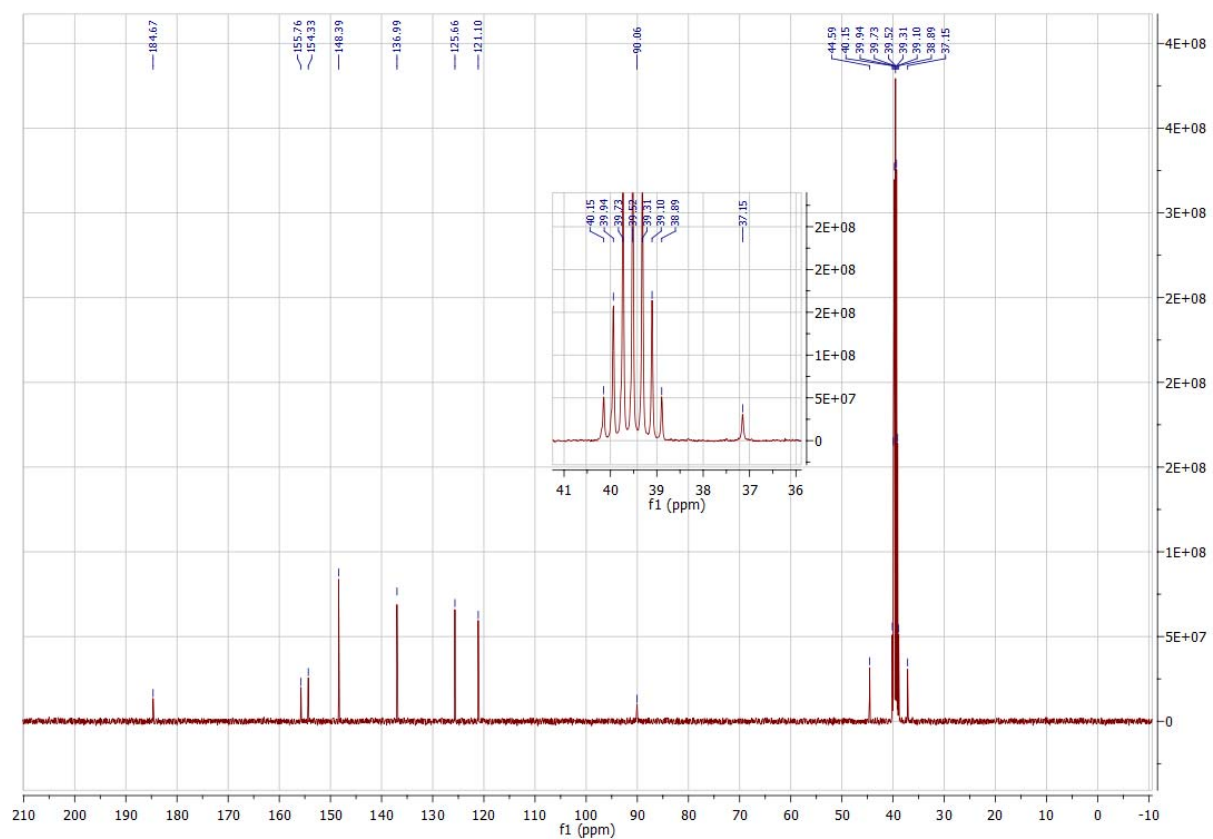


Abbildung 3.4: ¹³C-NMR-Spektrum von **2**

3. Ergebnisse und Diskussion

Im IR-Spektrum (Abbildung 3.5) sind bei knapp über 3106, 3045 und 3016 cm^{-1} mehrere schwache Signale zu sehen, die den Valenzschwingungen der aromatischen C-H-Bindungen entsprechen. Die Signale bei 2995, 2917 und 2822 cm^{-1} können den Methylgruppen zugeordnet werden. Die Valenzschwingung der C-O-Doppelbindung zeigt ein Signal bei 1634 cm^{-1} . Die Signale bei 771 und 750 cm^{-1} deuten auf vier benachbarte aromatische C-H-Bindungen hin.

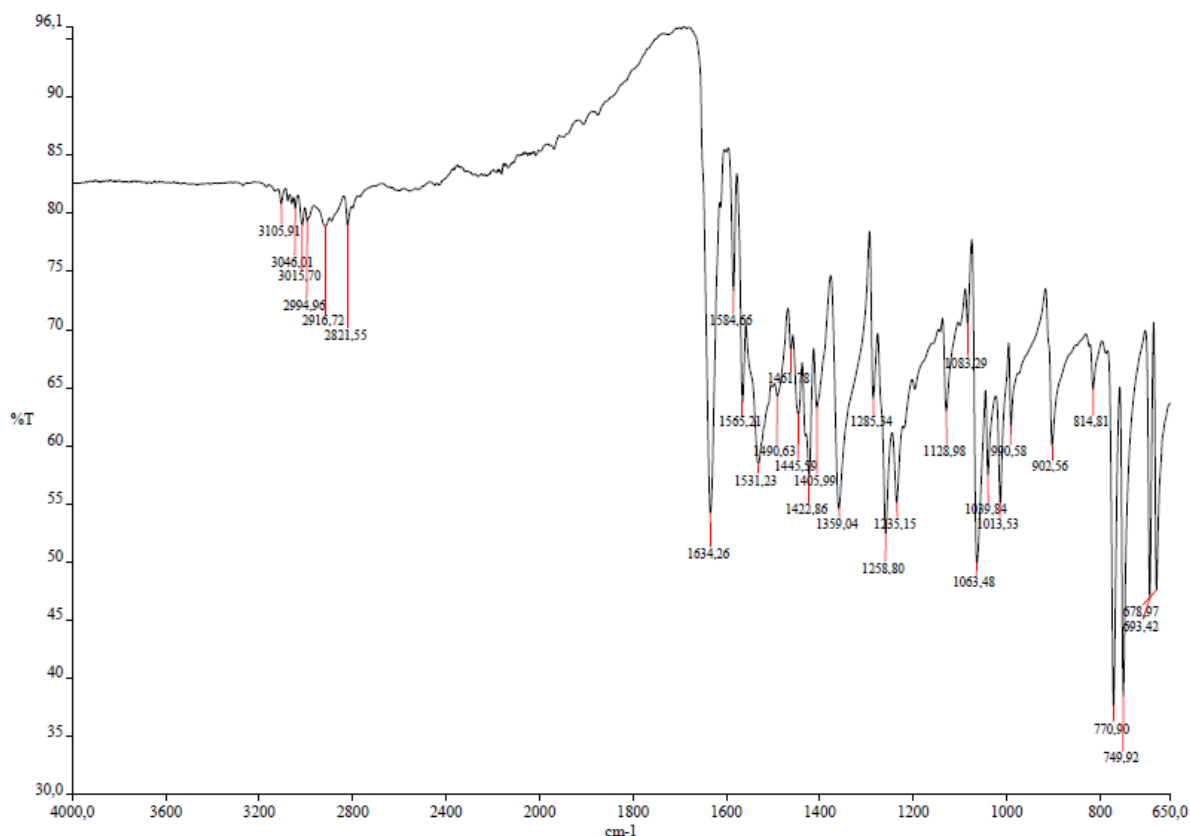


Abbildung 3.5: IR-Spektrum von **2**

Tabelle 3.1 zeigt die elementaranalytischen Untersuchungen des erhaltenen Produktes. Die gemessenen Werte stimmen gut mit den für diese Verbindung berechneten überein.

	C	H	N
Theoriewerte	68.16	6.86	15.90
Messwerte	68.12	6.81	15.85

Tabelle 3.1: Elementaranalyseergebnisse von **2**

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1.2 Synthese von Pyrazolypyridin (3)

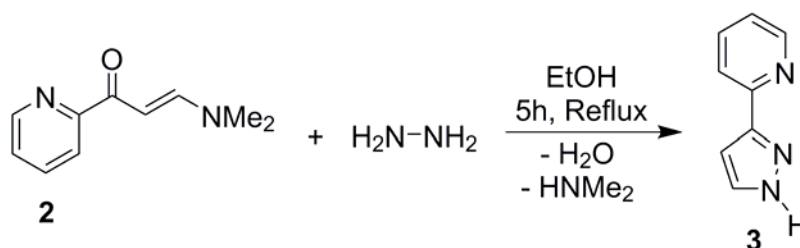


Abbildung 3.6: Synthese von 3

Bei der Zyklisierung zu Pyrazolypyridin (3, Abb. 3.6) handelt es sich, wie auch bei der Synthese von 2, um eine Kondensationsreaktion, die allerdings unter Dehydratisierung und Dimethylaminabspaltung stattfindet, während bei der vorhergehenden Reaktion Methanol abgespalten wurde. Die Synthese erfolgte, wie von K. Muller beschrieben^[85], durch Umsetzung von 2 mit Hydrazinmonohydrat in refluxierendem Ethanol, welches die intermediär gebildeten ionischen Zwischenprodukte stabilisiert. Das Produkt fiel nach Abkühlen als kristalliner Feststoff aus der Lösung aus und konnte nach Filtration und Trocknung in hoher Reinheit mit einer Ausbeute von 73 % erhalten werden.

Im Protonenspektrum von 3 (Abb. 3.7) ist die Kopplung der Pyrazolyl-H-Atome erkennbar. Das Dublett bei 6.86 ppm ist dem Proton in 4-Position zuzuordnen, das bei 7.74 ppm dem in 5-Position. Die Kopplungskonstante beträgt 2.0 Hz. Am Pyridinring zeigt das *ortho*-Proton ein Dublett bei 8.57 ppm, das leichte Anzeichen einer Aufspaltung zu einem Dublett vom Dublett erkennen lässt. Jedoch ist diese Aufspaltung nicht stark genug, um drei verschiedene Kopplungskonstanten eindeutig bestimmen zu können. Für das 5-Pyridinylproton ist ein Dublett vom Dublett vom Dublett mit stärkerer Aufspaltung bei 7.28 ppm zu sehen. Ein Dublett vom Triplett wird bei 7.82 ppm detektiert und kann dem *para*-Proton zugeordnet werden. Das 3-Pyridinyl-H-Atom weist ein einfaches Dublett bei 7.93 ppm auf.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.8) sind im aromatischen Bereich neben den fünf intensiven Signalen noch drei weitere zu sehen, die aufgrund der Tautomerie von Verbindung 3 sehr breit und klein ausfallen. Das Kohlenstoffatom in der 4-Position des Pyrazolylrings befindet sich bei 103.4 ppm, das in 5-Position bei 132.9 ppm. Das unsubstituierte *ortho*-C-Atom des Pyridinrings zeigt ein Signal bei 149.3, sein Nachbar bei 119.5 ppm. Das Signal bei 122.5 ppm ist dem anderen *meta*-Pyridinyl-C-Atom zuzuordnen, während das *para*-Kohlenstoffatom des Pyridins bei 136.9 ppm detektiert wird. Das quartäre C-Atom des Pyrazolyls zeigt

3. Ergebnisse und Diskussion

ein breites, kleines Signal bei 148.3 ppm, das des Pyridins bei 151.2 ppm.

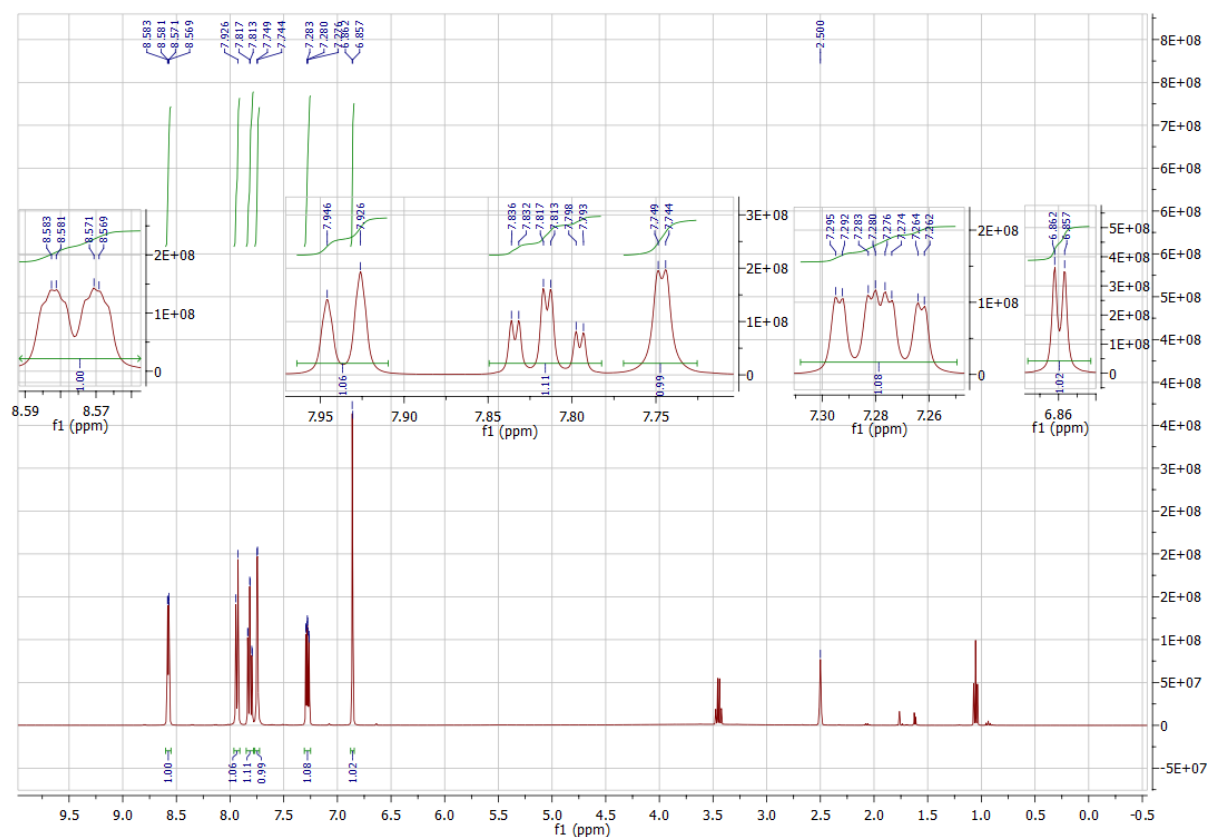


Abbildung 3.7: ^1H -NMR-Spektrum von **3**

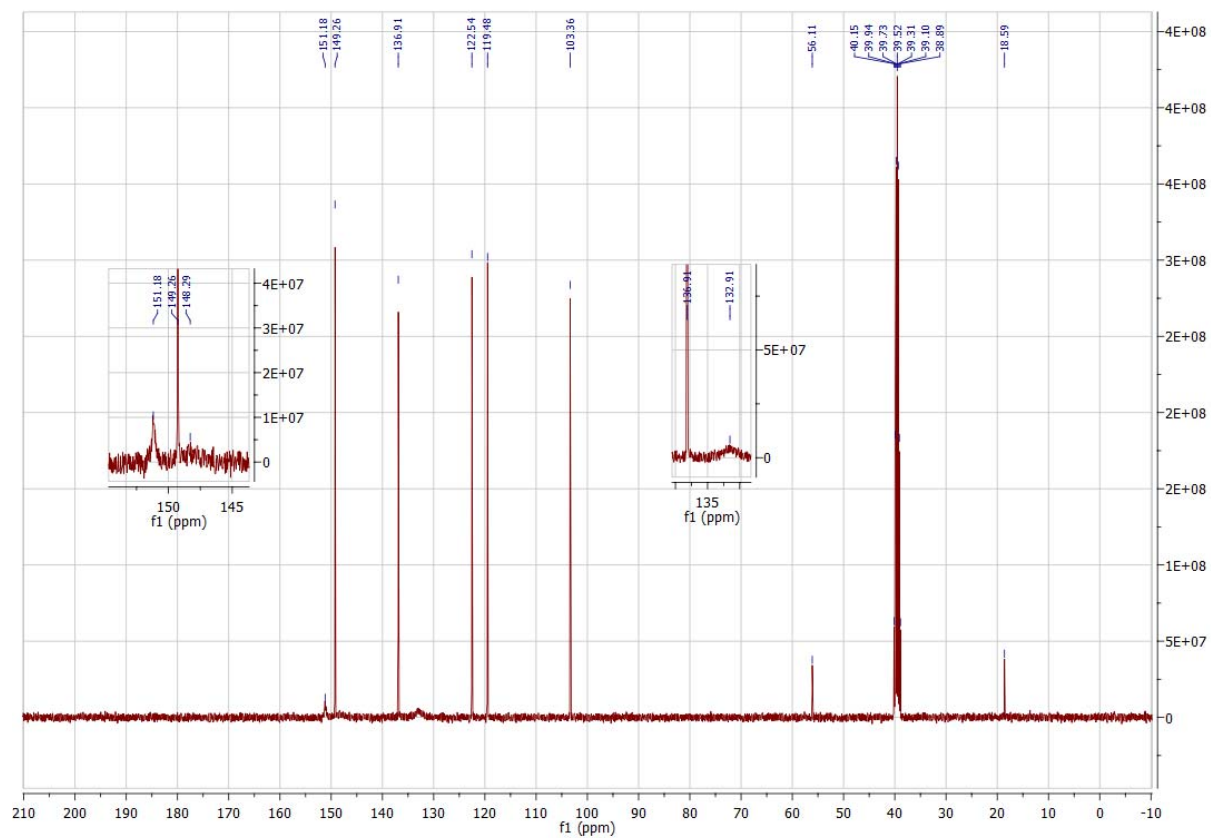


Abbildung 3.8: ^{13}C -NMR-Spektrum von **3**

3. Ergebnisse und Diskussion

Im IR-Spektrum (Abb. 3.9) sind bei 3022, 3057 und 3122 cm^{-1} Signale für die aromatischen C-H-Bindungen zu sehen, wobei das Signal bei 758 cm^{-1} belegt, dass vier dieser Bindungen über den Aromatenring benachbart sind. Bei 1590 cm^{-1} ist ein Signal einer cyclischen, konjugierten C-N-Bindung zu erkennen.

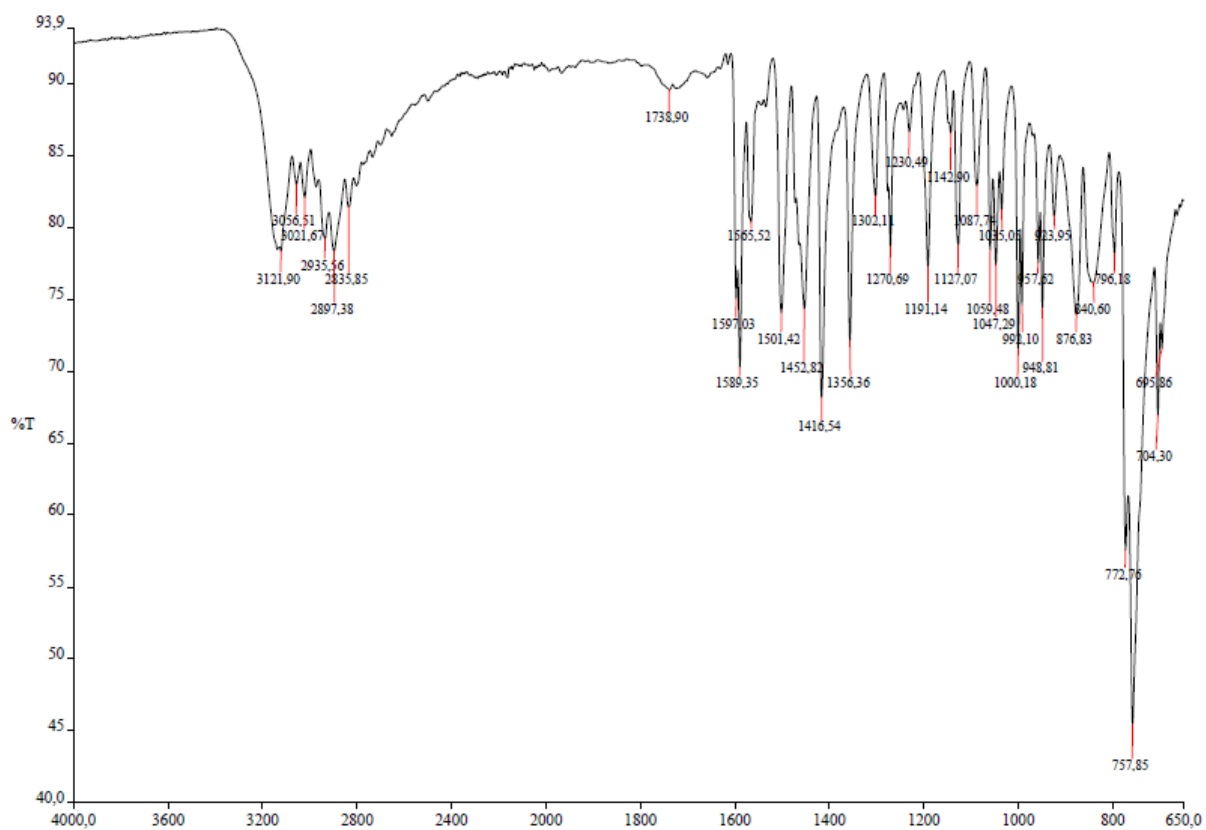


Abbildung 3.9: IR-Spektrum von **3**

Neben den erhaltenen Spektren bestätigen auch die in Tabelle 3.2 aufgeführten elementaranalytischen Ergebnisse, dass es sich bei dem synthetisierten Feststoff um Verbindung **3** handelt.

	C	H	N
Theoriewerte	66.19	4.86	28.95
Messwerte	66.02	4.94	28.65

Tabelle 3.2: Elementaranalyseergebnisse von **3**

3.1.3 Synthese von 2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (**4**)

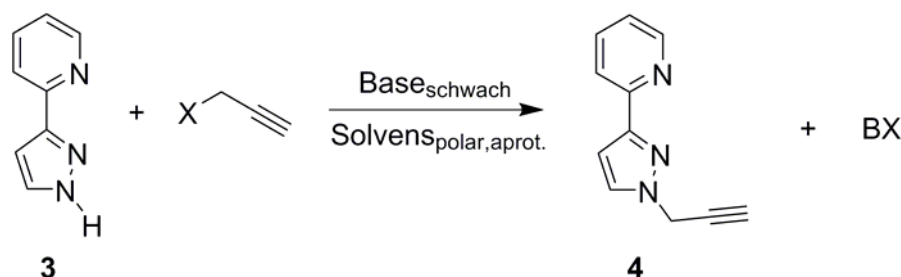


Abbildung 3.10: Synthese von **4**

Wie schon in Kapitel 3.1 erwähnt, beginnt die Propargylierung mit der Deprotonierung des Pyrazolylpyridins durch eine schwache Base. Das so entstandene Pyrazolatanion fungiert als Nucleophil, das an die Methylengruppe des Propargylhalogenids addiert (Abb. 3.10). Dem Mechanismus einer nucleophilen Substitutionsreaktion zweiter Ordnung folgend, entsteht ein Übergangszustand, in dem die CH₂-Gruppe die Bindung zum Halogenidion destabilisiert, während sie gleichzeitig eine Bindung zu dem Pyrazolatanion knüpft. Das polar aprotische Lösungsmittel, z.B. THF, DMF oder Aceton, stabilisiert diesen Übergangszustand. Anschließend wird die Bindung zum Halogenidion aufgelöst und die Bindung zu dem Pyrazolylpyridin gefestigt, sodass letztendlich Verbindung **4** als neues Produkt erhalten wird.

Bei der Propargylierung von Pyrazolylpyridin (**3**) traten einige Probleme auf. Zunächst wurde die von Díez-Barra et al. präsentierte Methode zur Propargylierung von Pyrazol angewendet, bei der der zu propargylierenden Substanz 1.5 Äquivalente Natriumcarbonat und 5 mol% Tetrabutylammoniumbromid zugegeben werden, bevor unter Eiskühlung eine äquivalente Menge Propargylbromid in die Mischung gegeben wird^[87]. Diese lösungsmittelfreie Methode führte zu keinerlei Umsetzung, das Edukt wurde unverändert zurückerhalten. Auch die Zugabe von THF konnte die Umsetzung nicht ermöglichen. Erst mit Hilfe der Synthesvorschrift von Mohr, ebenfalls zur Propargylierung von Pyrazol^[81], konnte das gewünschte Produkt synthetisiert werden^[86]. Mit Kaliumcarbonat im Überschuss (2-3 Äquivalente), 1.6 Äquivalenten Propargylbromid und in Aceton bildete sich in der Siedehitze das gewünschte Produkt, jedoch auch sein Strukturisomer, 2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-pyridin (**5**, Abb. 3.11), wie an dem Spektrum des Rohproduktes zu erkennen ist (siehe Abbildung 3.12, das zugehörige ¹³C-NMR-Spektrum ist im Anhang zu finden, Abbildungen 7.1).

3. Ergebnisse und Diskussion

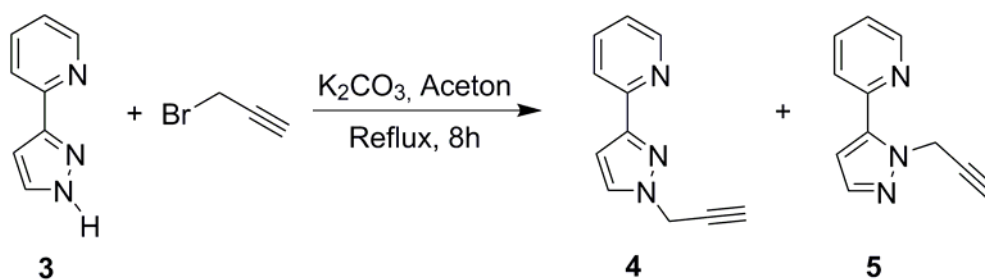


Abbildung 3.11: Produkt **4** und Strukturisomer **5**

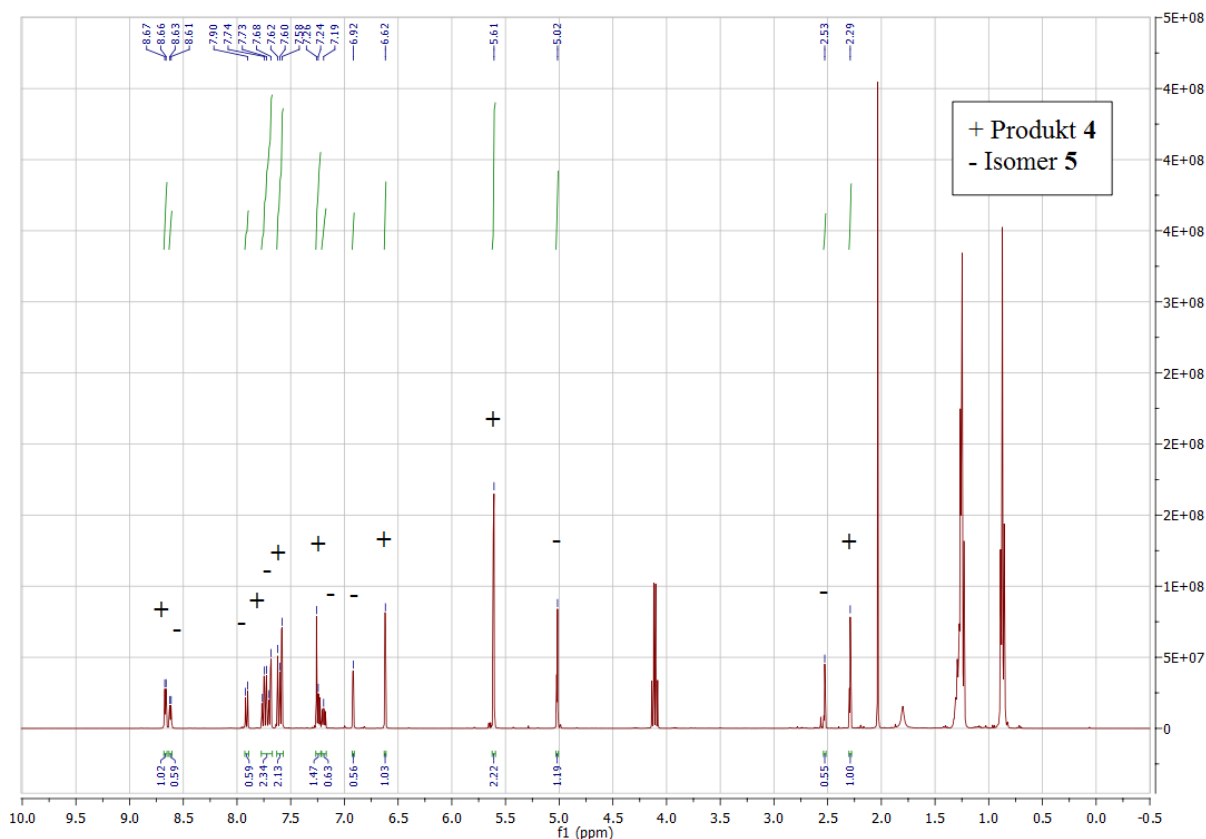


Abbildung 3.12: ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Synthese von **4**

Das Rohprodukt wurde als dunkelbraunes Öl erhalten, welches (aufgrund nur sehr schlecht auszuwaschender Verunreinigungen) nicht direkt per MPLC aufgereinigt werden konnte. Diese Verunreinigungen wurden zunächst durch Auftragung auf eine gewöhnliche Kieselgelsäule und Herauswaschen der löslichen Bestandteile mit Ethylacetat entfernt. Anschließend konnte das Produkt mittels MPLC isoliert werden, wobei als Laufmittel anfangs reines Hexan diente, dem Ethylacetat so beigemischt wurde, dass der Ethylacetatanteil innerhalb zehn Minuten kontinuierlich von 0 auf 40% stieg. Da sich die Laufgeschwindigkeit beider Produkte nur gering unterschied, wie in Abbildung 3.13 zu erkennen ist, konnte immer nur eine geringe Menge Produkt pro MPLC-Durchgang eingesetzt werden. Es zeigte sich, dass bei Einsatz von

3. Ergebnisse und Diskussion

10% der von den Firmen Teledyne Isco und Macherey-Nagel für ihre Vorsäulen empfohlenen Menge an Produkt ein optimales Ergebnis erzielt werden konnte. Jeder Chromatographiedurchgang resultierte in drei Fraktionen. Bei der ersten Fraktion wurde das Nebenprodukt (**5**) erhalten, während die zweite das gewünschte Produkt (**4**) ergab. Die letzte Fraktion (in Abbildung 3.13 nicht mehr zu sehen) konnte als nichtumgesetztes Edukt identifiziert werden. Die Ausbeuten betrugen hierbei: 46 % Hauptprodukt, 4 % Nebenprodukt und 16 % Edukt. Das bedeutet, dass mit 34 % ca. ein Drittel des eingesetzten Eduktes durch die Aufarbeitung verloren geht.

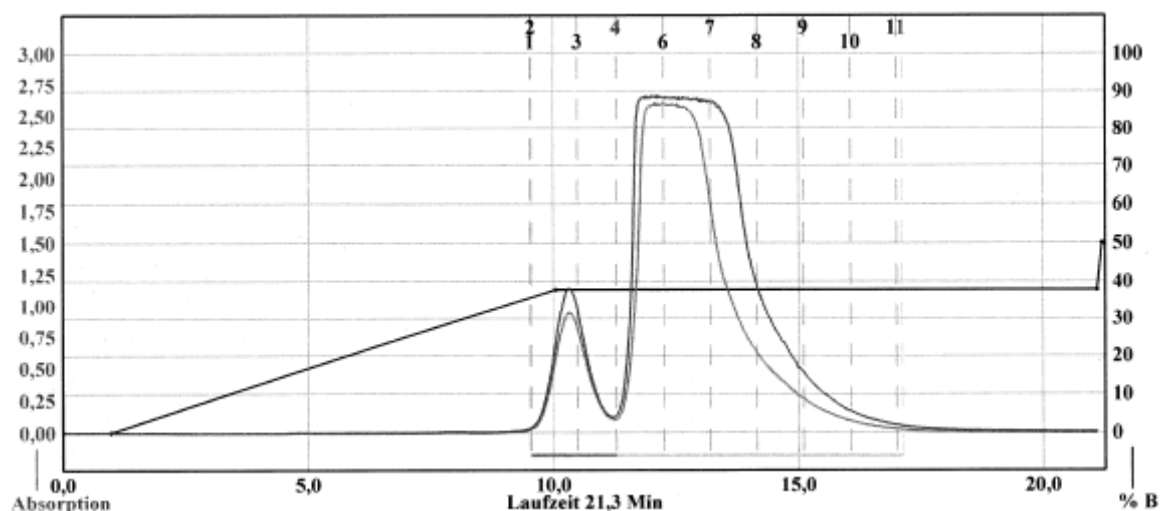


Abbildung 3.13: Displayreport der Trennung von **4** und **5** via MPLC (erste Amplitude: Isomer **5**, zweite Amplitude: Produkt **4**)

Zur Optimierung der Synthese wurden die Versuchsparameter auf verschiedene Weise variiert. Dazu wurden verschiedene Basen zum Einsatz gebracht. Denkbar wäre beispielsweise, dass ein mit den beiden chelatisierenden Stickstoffatomen wechselwirkendes Natriumkation die Möglichkeit zur Bildung des Strukturisomers **5** unterbindet. Deshalb wurde Natriumcarbonat eingesetzt, einmal im Lösungsmittel Aceton, einmal in THF. Desweiteren wurde Kaliumhydrogencarbonat als vergleichsweise leicht schwächere Base getestet, da auf diese Art möglicherweise nur das vom Pyridinring weiter entfernte Pyrazolylstickstoffatom deprotoniert werden könnte. Schließlich wurde auch Caesiumcarbonat eingesetzt. Der Einsatz starker Basen wie z.B. Hydroxiden bietet hier keine Alternative, da sie zu einer intramolekularen Umlagerung des Alkins zu einem Allen führen.^[88] Auch wurde überprüft, ob eine sterisch anspruchsvollere Propargylverbindung die Selektivität in Richtung des gewünschten Produkts erhöht. So wurde anstelle von Propargylbromid Propargyltosylat eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

3. Ergebnisse und Diskussion

Base	Propargylierungsreagens	Lösungsmittel	Ergebnis
K ₂ CO ₃	C ₃ H ₃ Br	Aceton	46 % Verb. 4 ; 4 % Verb. 5
Na ₂ CO ₃	C ₃ H ₃ Br	Aceton	Spuren beider Produkte
Na ₂ CO ₃	C ₃ H ₃ Br	THF	Spuren beider Produkte
Cs ₂ CO ₃	C ₃ H ₃ Br	Aceton	Spuren beider Produkte
KHCO ₃	C ₃ H ₃ Br	Aceton	Viele verschiedene Verbindungen
K ₂ CO ₃	C ₃ H ₃ Ts	Aceton	Beide Produkte

Tabelle 3.3: Versuchsvarianten zur Synthese von **4** (erste Zeile: Synthese nach Mohr^[81])

Wie die Tabelle zeigt, lieferte die Synthese nach unveränderter Vorschrift von Mohr das beste Ergebnis. Unabhängig von den Versuchsparametern wurden immer beide Produkte, **4** und **5**, erhalten. Insbesondere die Verwendung von KHCO₃ führte zu einem sehr unreinen Produkt, wie das ¹H-NMR-Spektrum (siehe Anhang, Abbildung 7.2) zeigt. Aufgrund der hohen Signaldichte kann eine konkrete Zuordnung nicht getroffen werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.14) von reinem **4** ist das Alkynylproton mit einem Triplet bei 2.51 ppm zu erkennen. Die Methylengruppe zeigt ein Dublett mit sehr hoher Intensität bei 4.99 ppm. Der Signalsatz bei 7.65, ein Triplet vom Dublett, umfasst mit dem 5-ständigen Pyrazolylproton und dem zu dem Heteroatom *para*-ständigen Pyridinylproton gleich zwei verschiedene Wasserstoffatome. Das andere Pyrazol-H-Atom weist ein Dublett bei 6.90 ppm auf. Ein etwas unförmigeres Dublett wird bei 7.88 ppm detektiert, das dem 3-ständigen Pyridinylproton zuzuordnen ist. Dieses Dublett zeigt eine leichte Aufspaltung in ein Dublett vom Triplet, da es auch schwach mit dem anderen zum Stickstoff *meta*-ständigen Proton koppelt, welches wiederum ein Dublett vom Dublett vom Dublett bei 7.17 ppm aufweist. Für das 6-Pyridinyl-H-Atom ist bei 8.60 ppm ein Dublett mit großer Aufspaltung und breiten Peaks zu sehen, das wie auch bei den Vorstufen eine schwache Aufspaltung in ein Dublett vom Dublett vom Dublett zeigt, die jedoch aufgrund ihrer geringen Ausprägung die Bestimmung der Kopplungskonstanten erschwert.

3. Ergebnisse und Diskussion

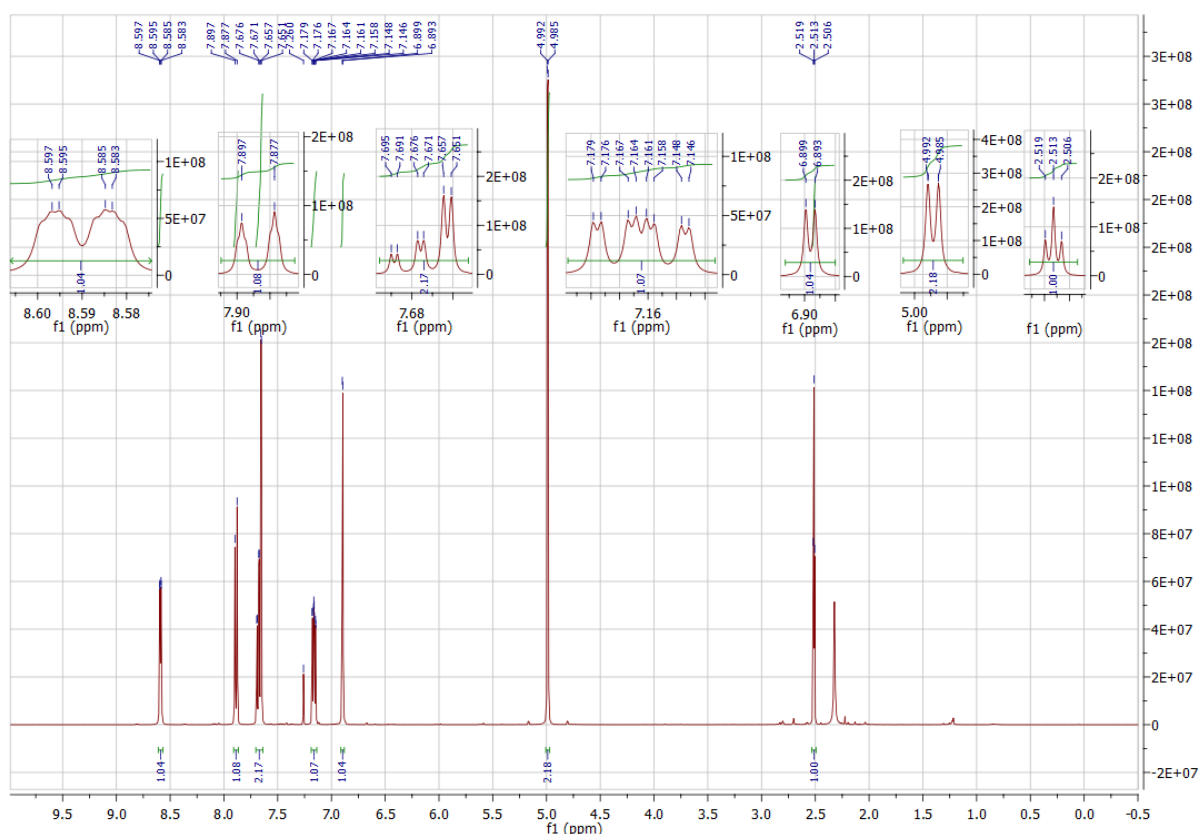


Abbildung 3.14: ^1H -NMR-Spektrum von Ligand **4**

Das Kohlenstoff-NMR-Spektrum (Abb. 3.15) zeigt im Hochfeldbereich bei 41.9 ppm die CH₂-Gruppe, gefolgt von dem terminalen Kohlenstoffatom der C-C-Dreifachbindung bei 75.1 ppm und dem inneren bei 76.5 ppm. Bei 105.0 ppm ist das 4-Pyrazolyl-C-Atom zu sehen, sein unsubstituierter Nachbar bei 130.4 ppm. Im Pyridinring zeigt das zum Stickstoff *para*-ständige C-Atom eine Verschiebung von 136.7 ppm. Für die beiden *meta*-C-Atome sind die Signale bei 122.6 für das in Nachbarschaft zum Pyrazolytring, und 120.2 ppm zu sehen. Das 6-Pyridinyl-C-Atom zeigt sich bei 149.47 ppm. Am weitesten tieffeldverschoben sind die Signale der beiden quartären aromatischen Kohlenstoffatome. Bei 152.0 ist das des Pyrazols zu sehen, knapp daneben, mit einem Betrag von 152.3 ppm, das des Pyridins. Die erhaltenen 2D-NMR-Spektren sind in den Abbildungen 3.16 und 3.17 zu sehen.

3. Ergebnisse und Diskussion

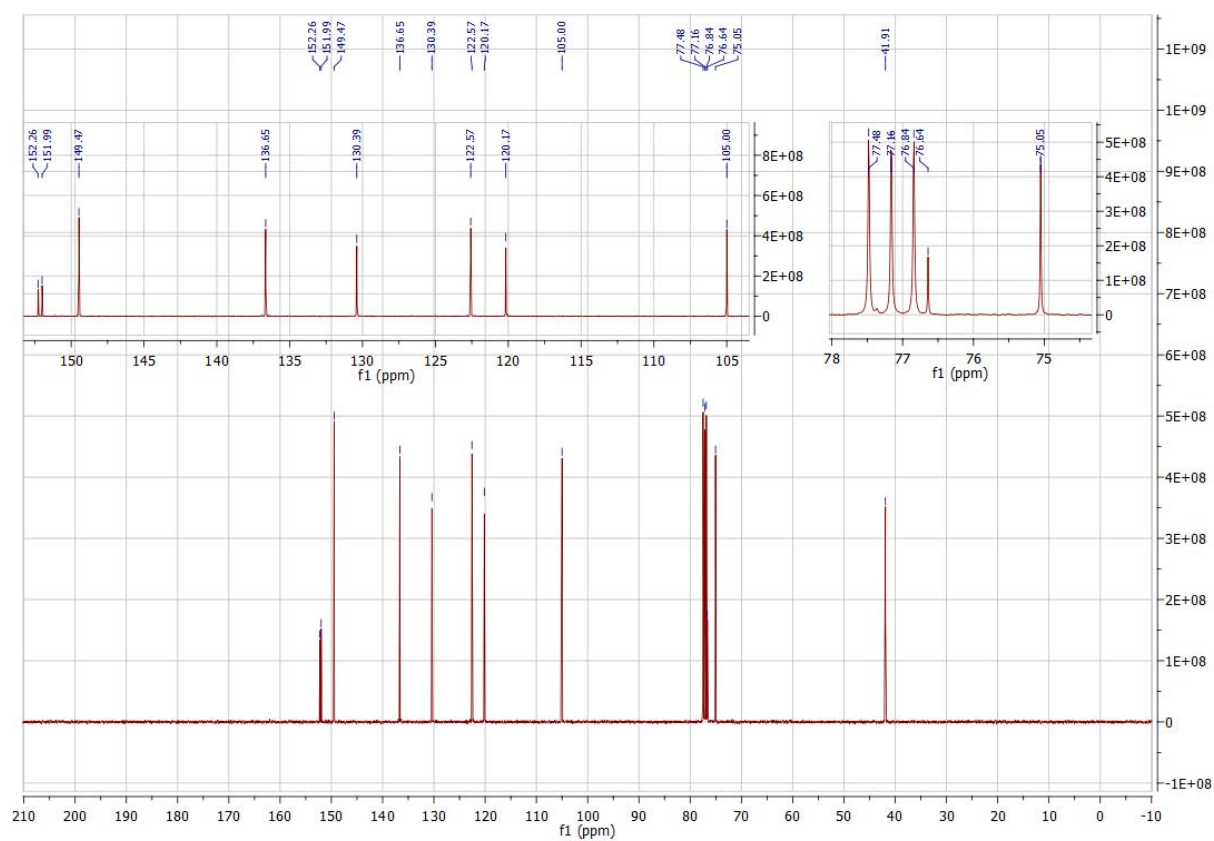


Abbildung 3.15: ^{13}C -NMR-Spektrum von Ligand 4

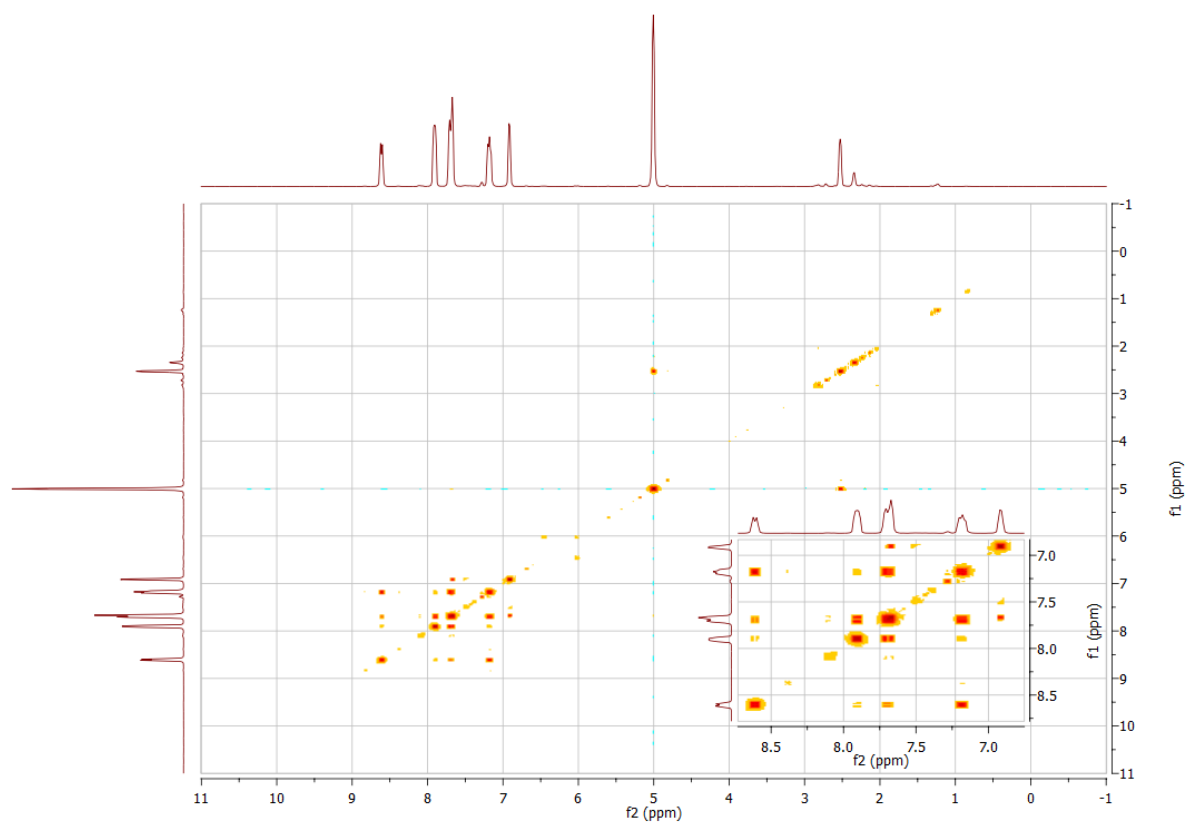


Abbildung 3.16: HH-Cosy-NMR-Spektrum von 4

3. Ergebnisse und Diskussion

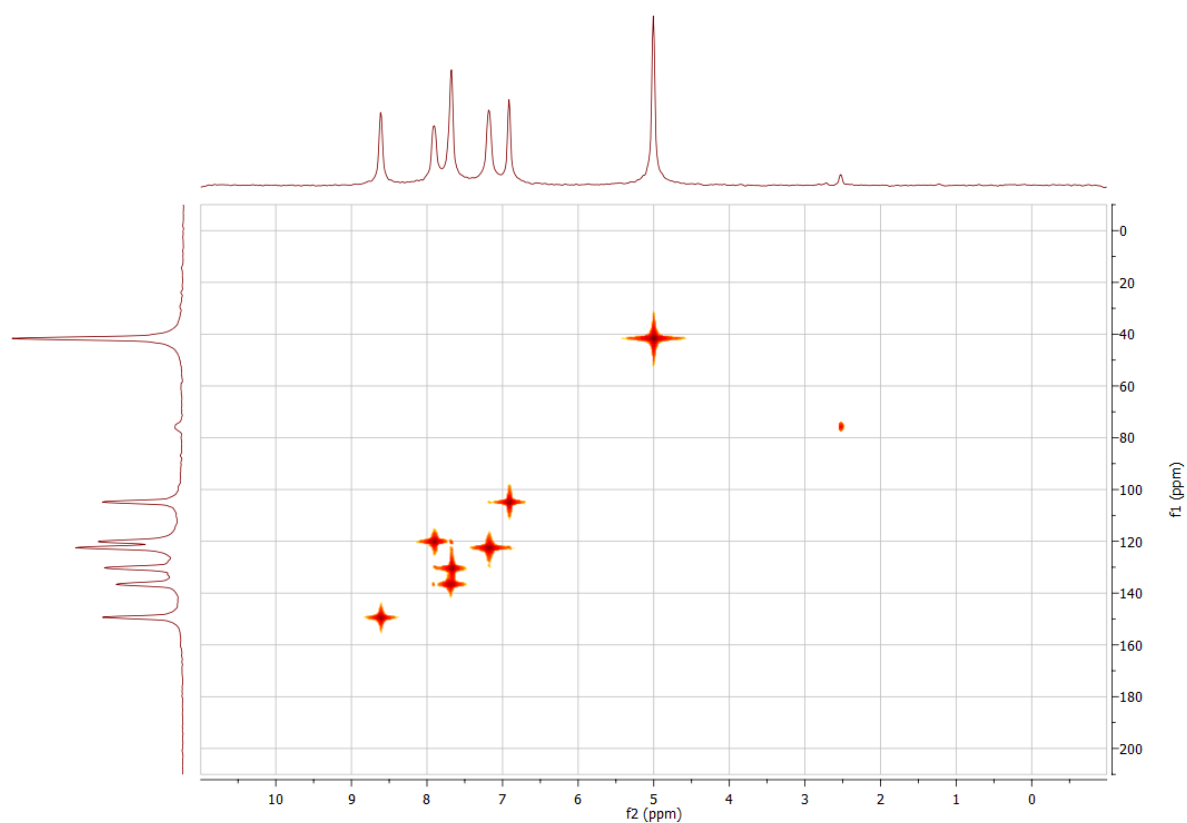


Abbildung 3.17: HMBC-NMR-Spektrum von **4**

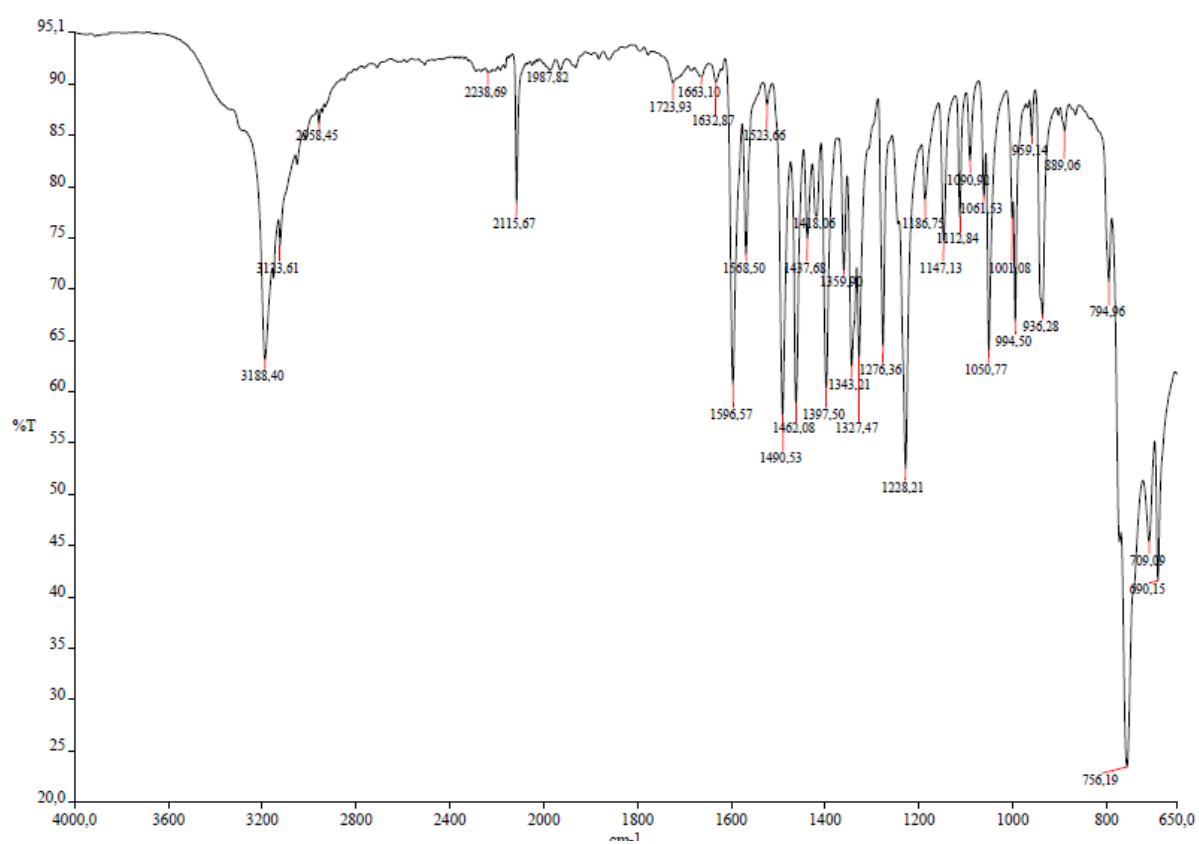


Abbildung 3.18: IR-Spektrum von **4**

3. Ergebnisse und Diskussion

Im IR-Spektrum (Abb. 3.18) sind die Signale für die aromatischen C-H-Valenzschwingungen bei 3188 und 3214 cm^{-1} zu sehen. Bei 2959 cm^{-1} zeigt sich das Signal für die CH_2 -Gruppe. Die C-C-Dreifachbindung weist ein Signal bei 2116 cm^{-1} auf. Die cyclisch-konjugierten C-N-Bindungen liegen bei 1597 und 1569 cm^{-1} . Bei 756 cm^{-1} ist ein intensives Signal für vier benachbarte aromatische C-H-Bindungen zu erkennen.

Die erhaltenen spektroskopischen Ergebnisse belegen, dass Verbindung **4** erfolgreich synthetisiert wurde. Auch die Elementaranalyseergebnisse, beweisen, dass es sich bei der erhaltenen Substanz um Verbindung **4** handelt (vgl. Tab. 3.4).

	C	H	N
Theoriewerte	72.12	4.95	22.94
Messwerte	71.92	5.04	22.67

Tabelle 3.4: Elementaranalyseergebnisse von **4**

Das nachfolgende Spektrum (Abb. 3.19) sowie die Elementaranalytischen Ergebnisse (Tab. 3.5) beziehen sich auf das Nebenprodukt der Synthese, Verbindung **5**. Da die erhaltenen Mengen von dieser Substanz zu gering waren, um ein aufschlussreiches ^{13}C -NMR-Spektrum aufzunehmen, kann hier nur ein ^1H -NMR präsentiert werden.

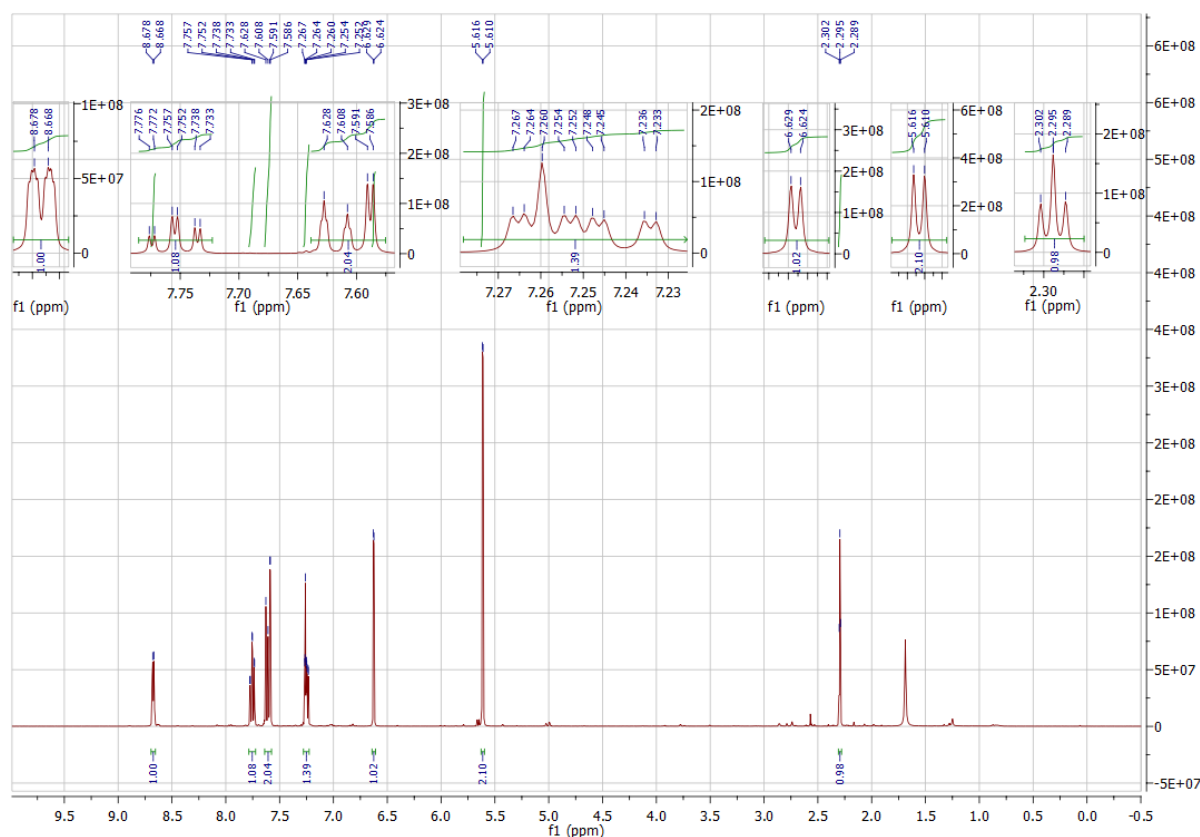


Abbildung 3.19: ^1H -NMR-Spektrum von **5**

3. Ergebnisse und Diskussion

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **4** und **5** weisen einige Gemeinsamkeiten, aber auch einige markante Unterschiede auf. Im Tieffeldbereich sind die Betragsdifferenzen in den chemischen Verschiebungen mit maximal 0.1 ppm nicht sehr groß. In Richtung Hochfeld werden sie ab dem Signal des dem Pyridin benachbarten Pyrazolprotons, das sich um 0.27 ppm zu hohem Feld verschoben hat, merklich größer. Das Triplet des Alkynylprotons weist ebenfalls eine Hochfeldverschiebung in dieser Größenordnung, genauer gesagt um 0.21 ppm, auf. Das Signal der Methylengruppe hingegen verschiebt sich um 0.62 ppm zu tieferem Feld. Weitere merkbare Unterschiede finden sich in den Formen des Signals für das 3-Pyridinylproton sowie für das 4-Pyridinyl- und das meta zum Pyridin stehende Pyrazolylproton. Ersteres zeigt beim Hauptprodukt ein Dublett, das eine Tendenz zur Aufspaltung in ein Dublett vom Triplet zeigt, während bei dem Strukturisomer ein scharfes Triplet vom Dublett bei 7.75 ppm nachgewiesen wird. Das Signal des 4-Pyridinyl- und des Pyrazolylprotons ist im Spektrum zu Verbindung **4** ein Triplet vom Dublett, wobei durch den Dacheffekt zum Signal seines Nachbarn hin das rechte Dublett eine deutlich höhere Intensität aufweist als das mittlere. Bei Verbindung **5** ist das Signal bei 7.61 ppm einem Triplet ähnlich, wobei dessen linke und mittlere Amplitude leichte Tendenzen zur weiteren Aufspaltung in Triplets zeigen, während die rechte Amplitude in ein scharfes Dublett aufspaltet.

Die erhaltenen elementaranalytischen Ergebnisse weichen über eine Toleranz von 0.50 % hinaus von den theoretischen Werten ab, obwohl das Spektrum belegt, dass es sich bei der Substanz um Verbindung **5** handelt. Dies lässt auf eine Verunreinigung des Produktes schließen. Eine weitere Aufreinigung war aufgrund der geringen Ausbeute nicht durchführbar.

	C	H	N
Theoriewerte	72.12	4.95	22.94
Messwerte	71.62	5.22	22.17

Tabelle 3.5: Elementaranalyseergebnisse von **5**

3.2 Glaser-Kupplung

Im Allgemeinen wird die Glaser-Kupplung mit einer katalytischen Menge an Kupfer(I)-chlorid und in einer wässrigen oder alkoholischen Ammoniak-Lösung durchgeführt^[3]. Da jedoch die Gruppe um Tolstikov mit einer dem Liganden **4** ähnlichen Verbindung arbeitete, wurde zunächst in Anlehnung an ihre Versuchsvorschrift gearbeitet^[89]. Statt mit 0.65 Äquivalenten *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin wurde mit äquimolarer Menge Diethylamin gearbeitet, als Lösungsmittel wurde THF anstelle von DMF verwendet. Auch das CuCl

3. Ergebnisse und Diskussion

wurde in äquimolarer Menge eingesetzt. Es wurde 24 h unter Rückfluss gerührt, wobei sich innerhalb der ersten 2 h die Farbe der Suspension von grün über braun und grau zu lila änderte. Eine weitere Farbänderung konnte danach nicht mehr beobachtet werden. Nach Abfiltrieren des beigefarbenen Feststoffs wurden sowohl dieser als auch das nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene lilafarbene Öl untersucht. Das ^1H -NMR-Spektrum des Öls zeigte alle Signale des Eduktes, auch das des Alkynylprotons, was beweist, dass in dem Öl nichts von dem Kopplungsprodukt vorhanden war. Der Feststoff war in den deuterierten Lösungsmitteln kaum löslich. Er wurde elementaranalytisch untersucht.

Der Berechnung zufolge liegt folgendes Verhältnis von C:H:N vor: 3.61:2.92:1, hochgerechnet also: $\text{C}_{10.83}\text{H}_{8.76}\text{N}_3$, was in etwa der Summenformel des Eduktes entspricht. Der Feststoff besteht also vermutlich größtenteils aus CuCl_2 . Eine Berechnung hierzu bestätigt die Annahme. Mit 1.2 Äquivalenten CuCl_2 zu **4** liegen die Theoriewerte sehr nah an den erhaltenen Messergebnissen, wie Tabelle 3.6 zeigt..

	C	H	N
Theoriewerte	72.51	4.43	23.06
Messwerte	38.69	2.62	12.50
4 + 1.2 CuCl₂	38.35	2.63	12.2

Tabelle 3.6: Elementaranalyseergebnisse zur Glaserkupplung

Für weitere Versuche, zwei Moleküle der Verbindung **4** zu koppeln, wurde nach der Vorschrift von Domnin et al. verfahren, deren Versuchsdurchführung der Eglinton-Kupplung entspricht.^[90] So wurde eine äquivalente Menge Kupfer-(II)acetat, gelöst in etwas Wasser, zu **4**, gelöst in einer 1:1-Mischung aus Dioxan und Pyridin, gegeben. Nach 6 h Rühren bei 65°C wurde die entstandene braune Lösung zu einem Öl einrotiert. Das entstandene Kupfersalz wurde durch Extraktion mit Wasser und Dichlormethan entfernt. Im ^1H -NMR Spektrum zeigen sich verbreiterte Peaks, die auf geringe Rückstände von Kupfer(II) zurückzuführen waren. Die Signale sind jedoch eindeutig dem Edukt zuzuordnen. Auch hier ist das Signal des Alkynylprotons zu sehen und eine Integration aller Signale ergibt wieder das genaue Protonenverhältnis des Eduktes, sodass keine Hinweise auf eine wenigstens teilweise Umsetzung zu dem Kopplungsprodukt von **4** zu entdecken sind. Die Versuche einer Glaser- oder auch Eglinton-Kopplung wurden danach eingestellt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.3 Einfache Alkynylverbindungen

Es wurden Arbeiten zu der Synthese von Gruppe(XI)-Metallacetylenen sowie zu Acetylenen von Ruthenium und Eisen durchgeführt. Auch der Versuch, eine Dicobaltverbindung an die C-C-Dreifachbindung von **4** zu koordinieren, wurde unternommen. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Versuche diskutiert.

3.3.1 Synthese von Kupferacetylid (**6**)

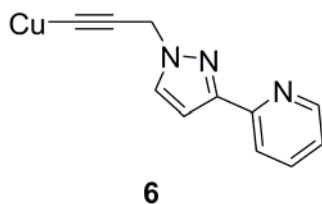


Abbildung 3.20: Kupferacetylid von **4**

Zur Synthese des Kupferacetylids von **4** (Abb. 3.20) wurde eine Vorschrift von Bumagin et al. herangezogen^[91]. Verbindung **4** wurde mit einem Äquivalent Kupfer(I)iodid und zwei Äquivalenten Kaliumcarbonat bei Raumtemperatur in DMF gerührt, wobei eine Reaktionszeit von 4 h statt 1 h gewählt wurde. Es lag eine braune Lösung mit grünbläulichem Niederschlag vor. Bei dem wasserlöslichen Niederschlag handelte es sich um Kaliumsalz. Der Lösung wurde Ether zugegeben, worauf ein beigefarbener Feststoff ausfiel, der sich kaum in den deuterierten Lösungsmitteln für die NMR-Spektroskopie löste. Hierbei handelte es sich um Edukt, wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, und Kupfersalz.

Bei Wiederholung dieses Versuchs in trockenem Acetonitril konnte eine geringe Menge eines gelben Pulvers gewonnen werden, welches sich nicht merklich in CDCl_3 , DMSO, Benzol, Aceton, Methanol, Wasser oder D_2O löste, weshalb eine NMR-spektroskopische Untersuchung wenig sinnvoll erschien. Bei einer elementaranalytischen Untersuchung wurden Messwerte erhalten, die vor allem im Bezug auf den Kohlenstoff- sowie Stickstoffgehalt weit unter den Theoriewerten lagen. Unter der Annahme, dass es sich bei dem Feststoff teilweise um Kupfer(II)iodid handelt, das sich während der Umsetzung gebildet haben könnte, wurde überprüft, ob es sich um eine Mischung aus Verbindung **6** und CuI_2 oder Edukt **4** und dem Kupfersalz handeln könnte. Tabelle 3.7 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

3. Ergebnisse und Diskussion

	C	H	N
Theoriewerte	53.76	3.28	17.10
Messwerte	31.33	2.17	9.98
6 + 0.55 CuI₂	31.44	1.92	10.00
4 + 0.75 CuI₂	31.37	2.15	9.98

Tabelle 3.7: Elementaranalytische Untersuchung zu **6**

Den Berechnungen zufolge besteht die Substanz höchstwahrscheinlich zu einem großen Teil aus Kupfer(II)iodid. Ob es sich bei dem restlichen Anteil jedoch um Produkt **6** oder **4** handelt, ist mithilfe der Ergebnisse jedoch nicht eindeutig aufzuklären. Die Berechnungen für ein Gemisch aus einem Äquivalent Edukt **4** und 0.74 Äquivalenten CuI₂ zeigen eine sehr hohe Übereinstimmung mit den Messwerten, doch auch die für eine 1:0.55-Mischung aus Produkt **6** und CuI₂ zeigen nur geringe Abweichungen von den Messergebnissen. Denkbar ist auch, dass das Gemisch neben dem Kupfersalz sowohl Edukt als auch Produkt enthält. Für eine weitere Aufarbeitung war die erhaltene Menge jedoch zu gering.

3.3.2 Silberacetylid (**7**)

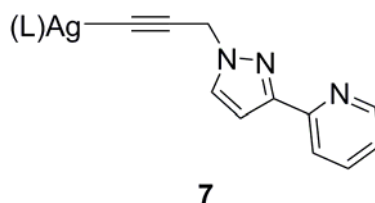


Abbildung 3.21: Silberacetylid von **4**

Für die kovalente Anbindung von Silber an Verbindung **4** (Abb. 3.21) wurde zunächst nach dem Vorbild von Li et al. gearbeitet^[92]. Anstelle von Silbernitrat wurde jedoch Triphenylphosphinosilbernitrat verwendet, das zuvor nach der Vorschrift von Mohr synthetisiert worden war^[93]. Als Lösungsmittel kam Dichlormethan zum Einsatz. Die Silberverbindung, **4** und Triethylamin wurden in äquimolaren Mengen eingesetzt. Eine grüngraue, geleeartige Masse wurde erhalten, filtriert und mit Dichlormethan und Ether gewaschen. Das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum zeigte keine Hinweise auf das gewünschte Acetylid.

In weiteren Versuchen wurde Silber(I)oxid eingesetzt. Dieses wurde mit je zwei Äquivalenten **4** und Triphenylphosphan in Dichlormethan zusammengegeben und eine Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein brauner Feststoff zurück. Das erhaltene Spektrum zeigte, dass keine Umsetzung des Eduktes stattfand. Eine leichte Er-

3. Ergebnisse und Diskussion

höhung der Menge an Silberoxid auf 0.65 Äquivalente bezogen auf **4** und eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 44 h führte ebenfalls nicht zu dem gewünschten Produkt **7**.

Zuletzt wurde eine Reaktion mit Silber(I)triflat getestet. Es wurde in äquivalenter Menge mit **4** und Triphenylphosphan in trockenem Acetonitril zusammen 47 h lang gerührt, wobei die anfangs hellgelbe Lösung etwas dunkler wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein hellbrauner Feststoff zurück, bei dem es sich jedoch nur um ein Gemisch aus unverändertem Edukt und Silbersalz handelte, wie dem ^1H -NMR-Spektrum entnommen werden konnte. Bei weiteren Versuchen wurde Triethylamin zugegeben, einmal in äquimolarer Menge, einmal in einem Überschuss von 2.5 Äquivalenten. Bei diesen Versuchen wurde als Lösungsmittel trockenes Ethanol eingesetzt. Gerührt wurden jeweils 24 h. Auch hier konnte keine Umsetzung von **4** zu dem entsprechenden Silberacetylid verzeichnet werden.

3.3.3 Goldacetylid (**8**)

In Anlehnung an die Vorschrift von Koshevoy et al.^[94], die Cluster bestehend aus Goldacetyliden mit der allgemeinen Formel $(\text{AuC}_2\text{R})_n$ synthetisierten, wurde $(\text{tht})\text{AuCl}$ mit **4** in dem Verhältnis 1:1.25 mit einer katalytischen Menge an Triethylamin zusammengegeben, wobei als Lösungsmittel trockenes Dichlormethan anstelle von Aceton verwendet wurde. Nach 1.5 h Rühren im abgedunkelten Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur, wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Ether gerührt, wobei ein hellbrauner sowie ein dunkelbrauner Feststoff ausfielen. Bei Filtration verblieb der dunkle Feststoff auf der Fritte, der helle nicht. Beide Feststofffraktionen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Jedoch konnte nur der freie Ligand identifiziert werden.

Der Versuch wurde nochmals durchgeführt, mit einer Reaktionszeit von 18 h. Auch hier wurde nur das unveränderte Edukt **4** zurückerhalten. Die Reaktion wurde erneut mit kurzer Reaktionszeit, 0.5 h, jedoch in einer 1:1-Mischung aus Triethylamin und Dichlormethan durchgeführt, woraus sich ein Basenüberschuß von 178 Äquivalenten im Bezug auf den Liganden ergab. Auch bei diesem Versuch fand keine Reaktion statt und der Ligand wurde unverändert zurückerhalten.

Nachdem diese Versuche erfolglos blieben, wurde die Versuchsvorschrift von Manbeck et al. herangezogen.^[95] Da die von ihnen verwendete Natronlauge eine zu starke Base für die Arbeit mit Verbindung **4** ist, wurde diese durch Trimethylamin ersetzt. Anstelle von Methanol wurde Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Zunächst wurde Tetrahydrothiophengold(I)-chlorid mit äquivalenter Menge Triphenylphosphan in Dichlormethan für etwa fünf Minuten gerührt, anschließend wurden zwei Äquivalente Triethylamin zugegeben und nach zwanzig

3. Ergebnisse und Diskussion

Minuten Rühren ein Äquivalent **4** zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde abgedunkelt und es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte keine Farbänderung der ursprünglich goldgelben Lösung beobachtet werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde ein hellgoldfarbenes Öl erhalten, welches sowohl Produkt als auch Edukt enthielt. Es wurde versucht, das Produkt mittels Pentandiffusion kristallisieren zu lassen, jedoch zerfiel es dabei, was vermuten lässt, dass das Produkt lichtempfindlich ist. Nach Wiederholung des Versuchs wurde das Rohprodukt in Pentan und das nun festgewordene Produkt in Ethanol gerührt, was eine goldfarbene Lösung mit braunem, sehr zähem Öl ergab. Die Lösung wurde abdekantiert, Ether zugegeben und das ausgefallene Salz abfiltriert. Die nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Substanz zeigte im ^1H -NMR Signale, die dem Produkt zugeordnet werden können, allerdings auch solche des Edukts und von freiem Triphenylphosphin.

In einem weiteren Versuch wurde das Triethylamin in gleicher Volumenmenge wie das Lösungsmittel eingesetzt, sodass sich ein Überschuss von 127 Äquivalenten ergab. Nach Rühren über Nacht wurde die abermals goldgelbe Lösung abgezogen und das daraus resultierende hellbraune, trübe Öl in Toluol gerührt, bis sich eine gleichmäßige Suspension gebildet hatte. Das Salz wurde abfiltriert, das Filtrat abgezogen und in Ether gerührt, wobei sich nur ein Teil löste. Es wurde erneut filtriert und der Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht.

Bei dem Feststoff handelt es sich um den gewünschten 14-VE-Komplex, der zwar leichte Verunreinigungen aufweist, jedoch keine Reste an unumgesetzten Edukt mehr, was dadurch belegbar ist, dass das HH-Cosy-NMR-Spektrum keine Kopplung des Signals bei 2.50 ppm zu anderen Signalen zeigt. Das bedeutet, dass dieses Signal nur dem deuterierten DMSO zuzuordnen ist, dem einzigen deuterierten Lösungsmittel, in dem sich der Feststoff löste. Es besteht jedoch nicht die Möglichkeit, dass sich in diesem Signal auch das Alkynylproton des Eduktes verbirgt. Dieses würde, wie z. B. in dem HH-Cosy-NMR-Spektrum von **4** (Abbildung 3.16) zu sehen ist, eine Kopplung zu der CH_2 -Gruppe zeigen, was hier jedoch nicht zu beobachten ist. Im Umkehrschluss müsste, wären Eduktreste vorhanden, auch das Signal der CH_2 -Gruppe bei 5.07 ppm eine Kopplung zu dem Signal bei 2.50 ppm sowie Tendenzen zu einer Aufspaltung in ein Dublett zeigen, doch beides ist nicht der Fall. Es handelt sich um ein scharfes Singulett. Es ist also erwiesen, dass die drastische Erhöhung der Basenmenge, im Gegensatz zu der Wirkungslosigkeit bei den Versuchen mit Silber, zu einer besseren Umsetzung von Verbindung **4** zu dem gewünschten Goldacetylid führt. Das Produkt (Abb. 3.22) wurde mit einer Ausbeute von 10 % gewonnen.

3. Ergebnisse und Diskussion

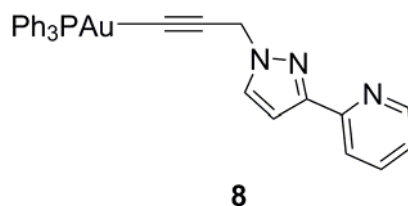


Abbildung 3.22: Goldacetylid von **4**

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.23) zeigt, wie bereits schon erwähnt, bei 5.07 ppm ein Singulett für die Methylengruppe. Bei 7.27 ppm ist ein Dublett vom Dublett vom Dublett zu sehen, das zu dem 5-Pyridinylproton gehört. Sein Nachbar in *para*-Stellung zu dem Stickstoffatom liefert bei 7.80 ppm ein Triplett vom Dublett. Bei 7.90 ppm fallen zwei Dubletts ineinander. Es handelt sich dabei um die Signale für das 3-Pyridinylproton, mit großer Kopplung, und für das 5-Pyrazolylproton, mit kleiner Kopplung. Das Proton in 6-Position am Pyridinring weist bei 8.55 ppm ein Dublett auf, das Anzeichen einer Aufspaltung in ein Dublett vom Dublett vom Dublett zeigt. Jedoch ist die Aufspaltung zu schwach, um alle Kopplungskonstanten genau zu bestimmen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.24) ist bei 42.7 ppm das Signal für die Methylengruppe zu sehen. Bei 96.2 ppm ist ein Signal zu sehen, das einem der beiden Alkynyl-C-Atome zuzuordnen ist. Welchem ist dabei nicht mit Sicherheit feststellbar, da das Signal des anderen Alkynylkohlenstoffs fehlt. Dieses müsste sich in unmittelbarer Nähe befinden, und seine Position würde Aufschluss über die Zugehörigkeit des betrachteten Signals geben. Wäre das Signal bei 96.2 ppm das des an Gold gebundenen Kohlenstoffs, so müsste das zweite Signal bei höherem Feld zu sehen sein, ansonsten bei tieferem. Möglicherweise verfügt das zweite Signal über eine zu geringe Intensität, um es vom Grundrauschen des Spektrums unterscheiden zu können. Bei 104.0 ppm zeigt sich das 4-Pyrazolyl-C-Atom. Das andere tertiäre Kohlenstoffatom des Pyrazols ist bei 131.0 ppm zu erkennen. Bei 119.1 ppm wird das Pyridinyl-C-Atom in 3-Position detektiert, bei 122.5 ppm das in 5-Position und das in 4-Position bei 136.7 ppm. Das dem Stickstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom liefert ein Signal bei 149.2 ppm. Wie üblich sind die quartären C-Atome der Heteroaromaten am weitesten tieffeldverschoben mit 151.0 ppm für das des Pyrazols und 151.8 ppm für das des Pyridins. Die Phenylkohlenstoffatome in *ortho*-Stellung weisen ein Dublett bei 133.9 ppm auf, die in *meta*-Stellung eines bei 129.6 ppm. Das *para*-C-Atom zeigt ein Singulett bei 131.9 ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom müsste ein Signal in der Nähe dieses Singuletts besitzen, und es sind auch Anzeichen eines Dubletts bei 131.5 ppm zu sehen, das jedoch eine sehr geringe Intensität aufweist. Die Abbildungen 3.26 und 3.27 zeigen die zugehörigen 2D-NMR-Spektren.

3. Ergebnisse und Diskussion

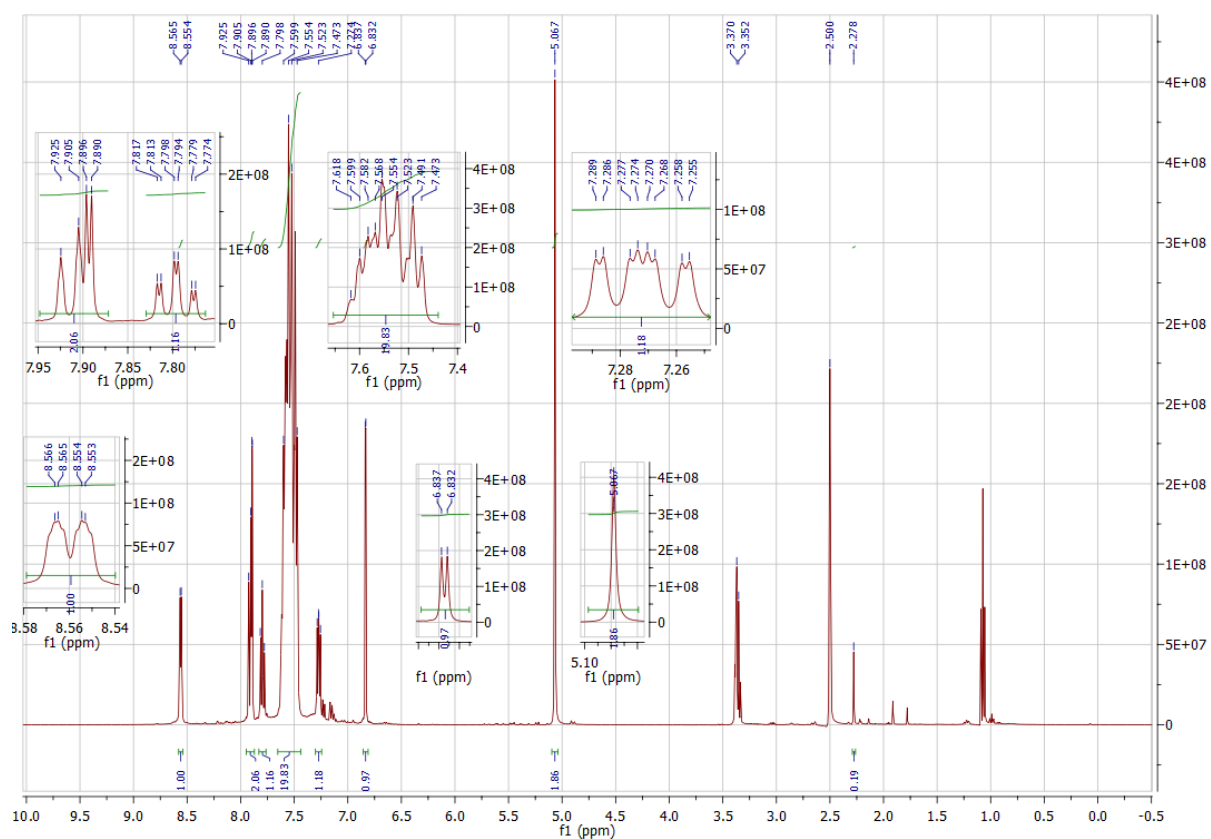


Abbildung 3.23: ^1H -NMR-Spektrum des Goldacetylids von **4** (**8**)

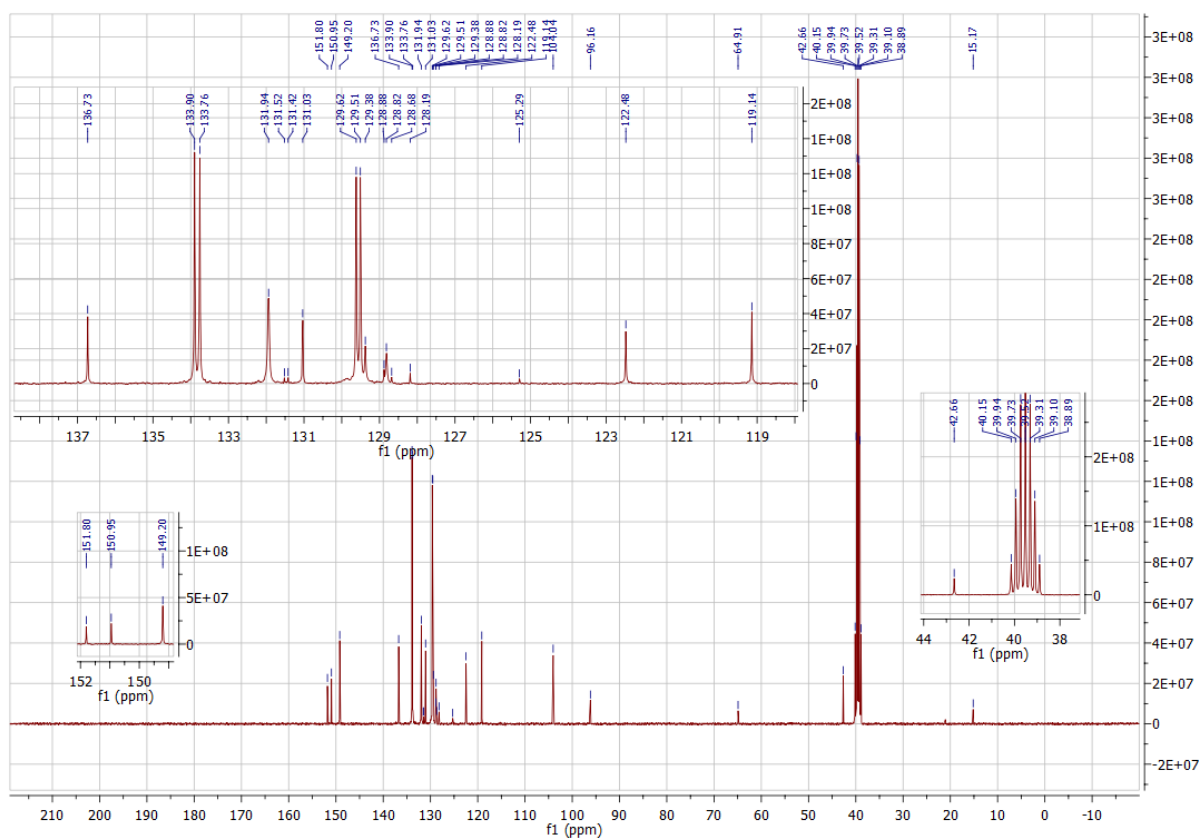


Abbildung 3.24: ^{13}C -NMR-Spektrum des Goldacetylids von **4** (**8**)

3. Ergebnisse und Diskussion

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3.25) ist das Produktsignal bei 39.8 ppm zu sehen.

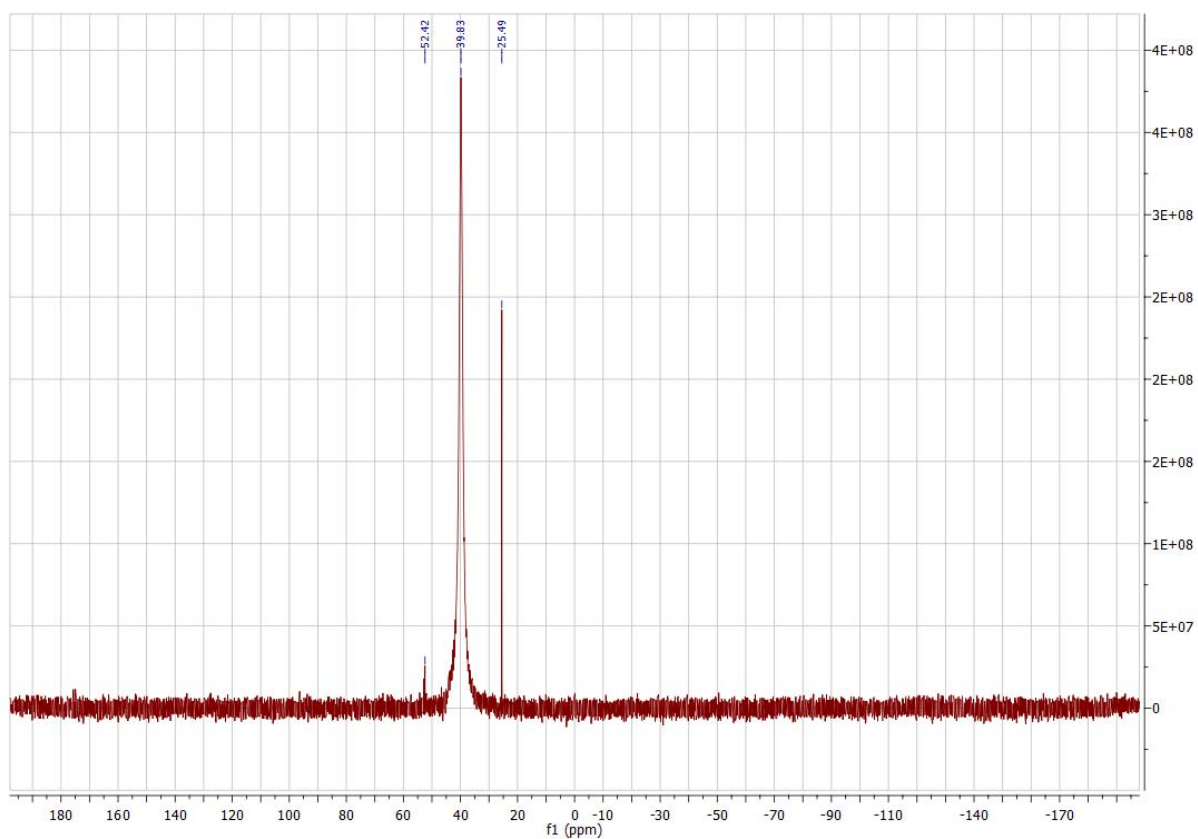


Abbildung 3.25: ^{31}P -NMR-Spektrum des Goldacetylids von **4** (**8**)

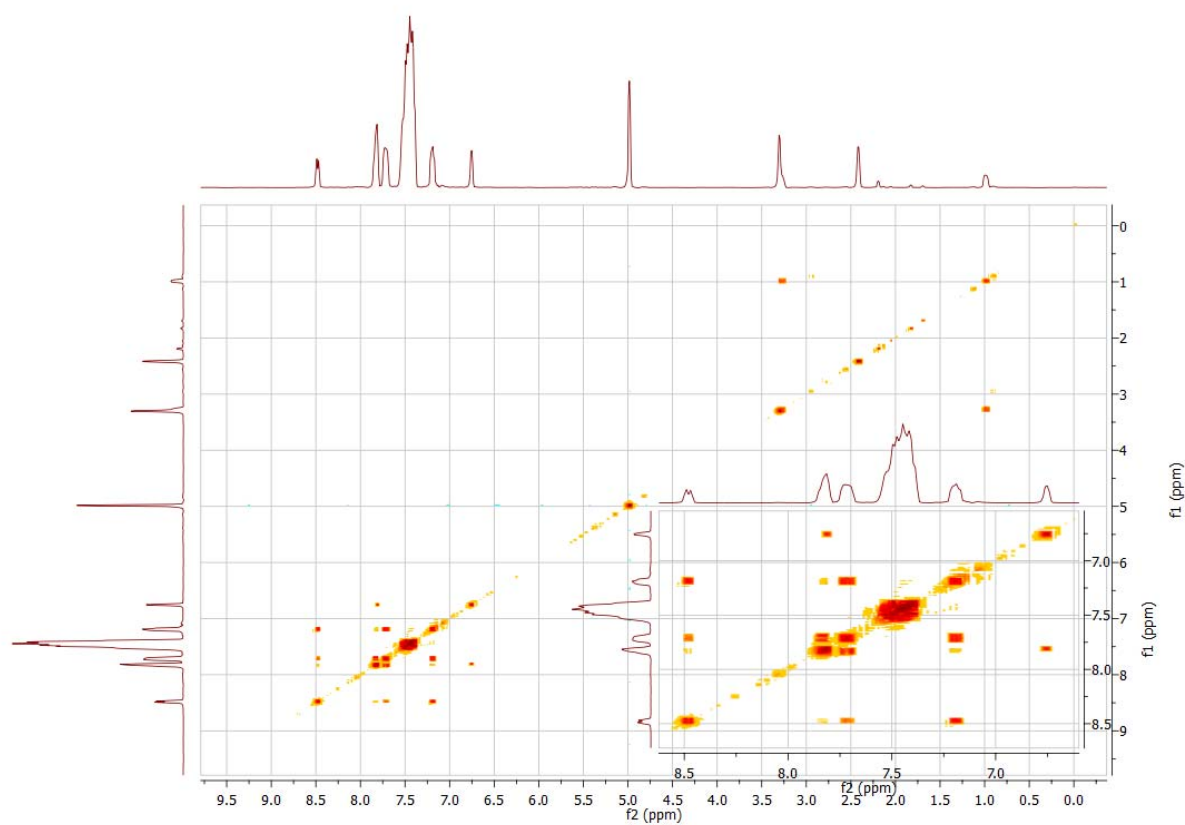


Abbildung 3.26: HH-Cosy-NMR-Spektrum des Goldacetylids von **4** (**8**)

3. Ergebnisse und Diskussion

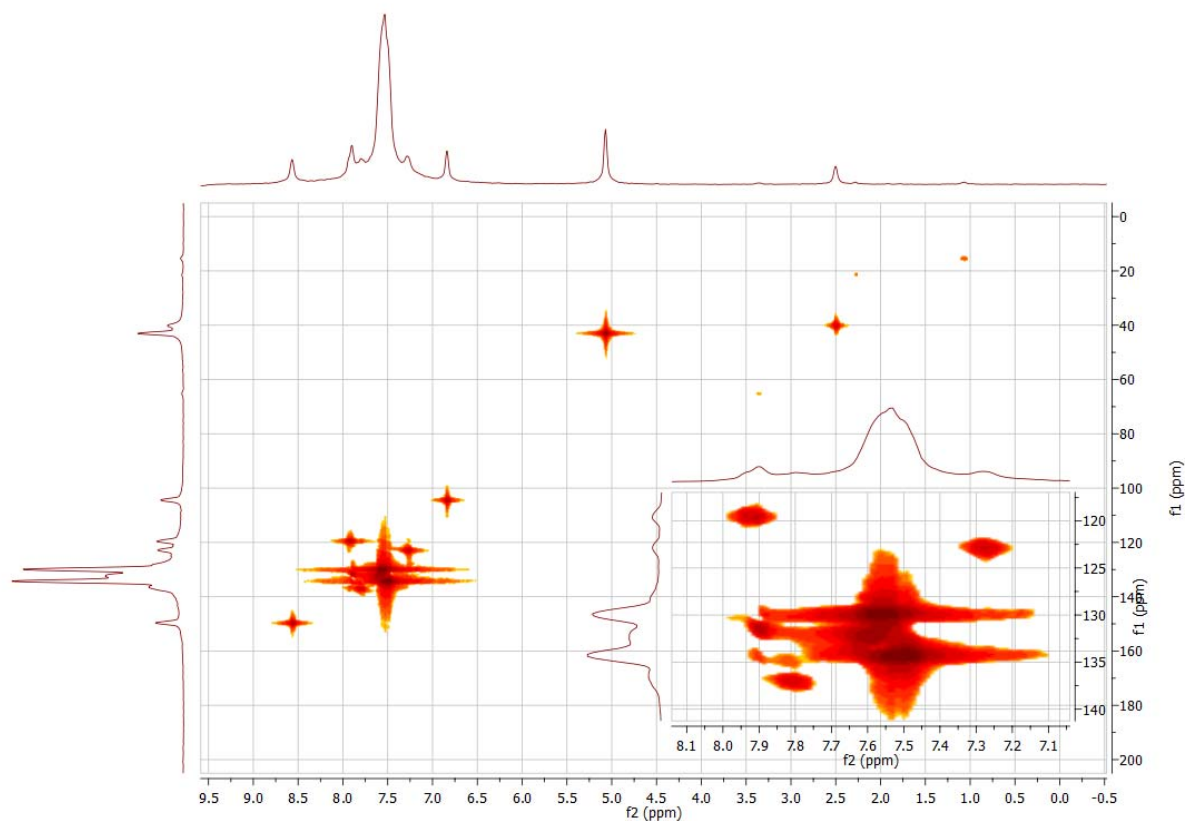


Abbildung 3.27: HMBC-NMR-Spektrum des Goldacetylids von **4 (8)**

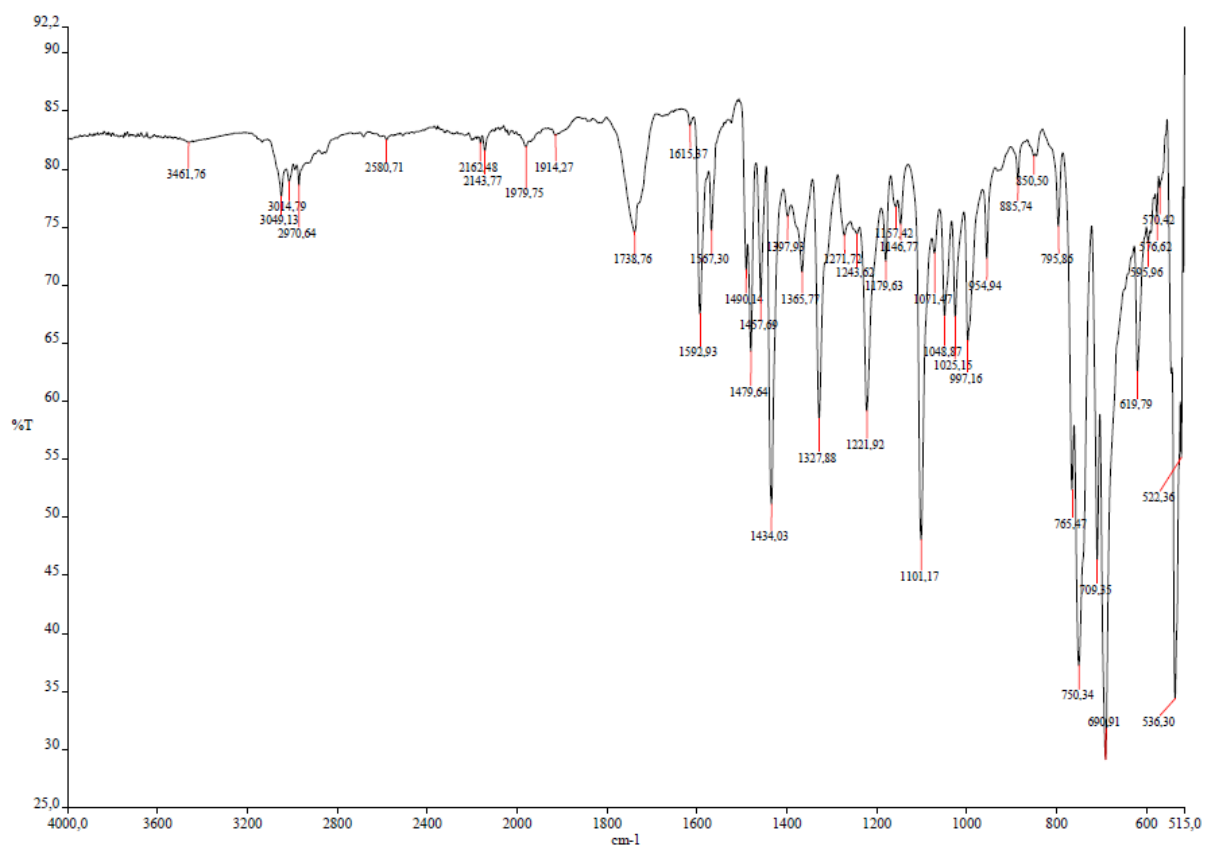


Abbildung 3.28: IR-Spektrum von **8**

3. Ergebnisse und Diskussion

Im IR-Spektrum (Abb. 3.28) sind bei 3049 und 3015 cm^{-1} die aromatischen C-H-Valenzschwingungen zu sehen. Bei 2971 cm^{-1} ist das schwache Signal der Methylengruppe zu finden. Die C-C-Dreifachbindung zeigt ein Signal bei 2144 cm^{-1} . Bei 1592 cm^{-1} liegt das Signal der aromatischen C-N-Bindungen. CH_2 -Deformationsschwingungen weisen ein Signal bei 1434 cm^{-1} auf. Das Signal bei 750 cm^{-1} weist auf vier benachbarte aromatische C-H-Bindungen hin.

Die Elementaranalyse zeigt vor allem bei dem Kohlenstoffwert eine Abweichung, die nicht mehr in die Fehlertoleranz von 0.50 % fällt. Unter Einberechnung der verwendeten Lösungsmittel werden für eine Restfeuchtigkeit mit Dichlormethan und Toluol Werte erhalten, die denen der Messung sehr nahe kommen (siehe Tabelle 3.7). So können die Abweichungen der elementaranalytischen Ergebnisse erklärt werden. Die erhaltenen Spektren belegen die erfolgreiche Synthese von Verbindung **8**.

	C	H	N
Theoriewerte	54.30	3.61	6.55
Messwerte	52.78	3.77	5.88
8 + 0.55 DCM + 0.25 Tol	52.86	3.70	5.91

Tabelle 3.8: Elementaranalyseergebnisse von **8**

Es wurde auch versucht, das Goldacetylid **8** mit Natriumacetat als Base zu synthetisieren. Dazu wurde (tht)AuCl in trockenem THF und trockenem Methanol (2:1) suspendiert. Eine Lösung aus einem Äquivalent **4** und zwei Äquivalenten Natriumacetat in trockenem THF und trockenem Methanol (2:1) wurde unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben, dabei färbte sich die dunkelgelbe Goldlösung jedoch sofort dunkelbraun. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde ein Äquivalent Triphenylphosphan zugegeben, zehn Minuten weitergerührt und die Lösungsmittel abgezogen. Unter Zugabe von Diethylether ging ein Teil des dunkelbraunen Öls in Lösung und ein schwarzer Feststoff fiel aus. Bei dem schwarzen Feststoff handelte es sich lediglich um Salz. Das Öl aus der Etherphase zeigte im ^1H -NMR-Spektrum zwar einige Signale des Liganden **4** und im aromatischen Bereich Signale, die Triphenylphosphan zugeordnet werden können, jedoch sind im Bereich von 4.91 bis 5.39 ppm vier Signale statt nur einem Signal zu sehen. Das intensivste, das sich bei 5.06 ppm zeigt besitzt jedoch eine Intensität von nur 1.2, die anderen Signale zeigen Intensitäten von nur 0.06-0.23. Neben anderen Hinweisen ist dies das stärkste Indiz gegen die Bildung der gewünschten Verbindung.

3. Ergebnisse und Diskussion

Inspiziert durch die Arbeit der Gruppe um Jia und Puddephatt, die mithilfe des Linkers p -C₄H₆(PPh₂AuCl)₂ mit Phenylacetylen ein Golddiacetylid synthetisierten^[96], wurde versucht, eine ähnliche Umsetzung mit Verbindung **4** durchzuführen (siehe Abbildung 3.29).

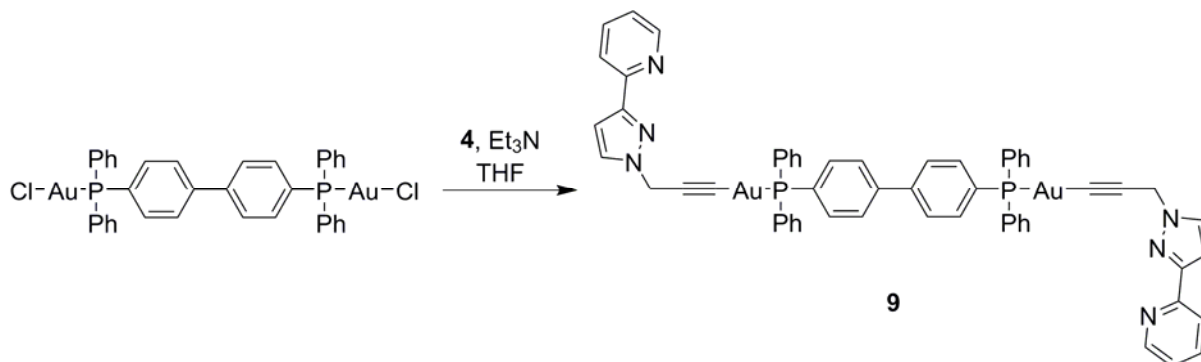


Abbildung 3.29: Synthese von **9**

Der Linker (C₄H₆PPh₂AuCl)₂, der zuvor nach Literaturanweisung^[97] hergestellt worden war, wurde mit 4.1 Äquivalenten **4** und 11.7 Äquivalenten (2.8 Äquivalente bezogen auf den freien Liganden) entgastem Triethylamin in trockenem THF über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die goldfarbene, leicht trübe Lösung abgezogen und der hellbraune, zähflüssige Rückstand in trockenem Ether gerührt. Der entstandene graue Feststoff wurde filtriert und sowohl dieser als auch das Filtrat NMR-spektroskopisch untersucht. Das Filtrat enthielt nur freien Ligand. Das Protonen- sowie das Phosphor-NMR-Spektrum des Feststoffs sind in den Abbildungen 3.30 und 3.31 dargestellt.

Das Wasserstoffspektrum (Abb. 3.30) zeigt alle Signale des freien Liganden, jedoch auch Signale zweier anderer Verbindungen und diese mit höheren Integrationsbeträgen. Vor allem der Methylenbereich zeigt neben dem Dublett des freien Liganden bei 5.01 ppm noch zwei weitere Signale auf. Hierbei handelt es sich um zwei Singulett bei 5.15 und 5.28 ppm. Im aromatischen Bereich wurden weit mehr Protonen detektiert, als der freie Ligand enthält.

Auch das Phosphor-NMR-Spektrum (Abb. 3.31) zeigt drei verschiedene Signale, von denen das bei 32.68 ppm dem reinen Linker zuzuordnen ist. Die erhaltenen Spektren deuten darauf hin, dass ein Gemisch aus reinem Linker, dem gewünschten Produkt und dem Linker mit nur einem daran gebundenen Molekül der Verbindung **4** erhalten wurde.

3. Ergebnisse und Diskussion

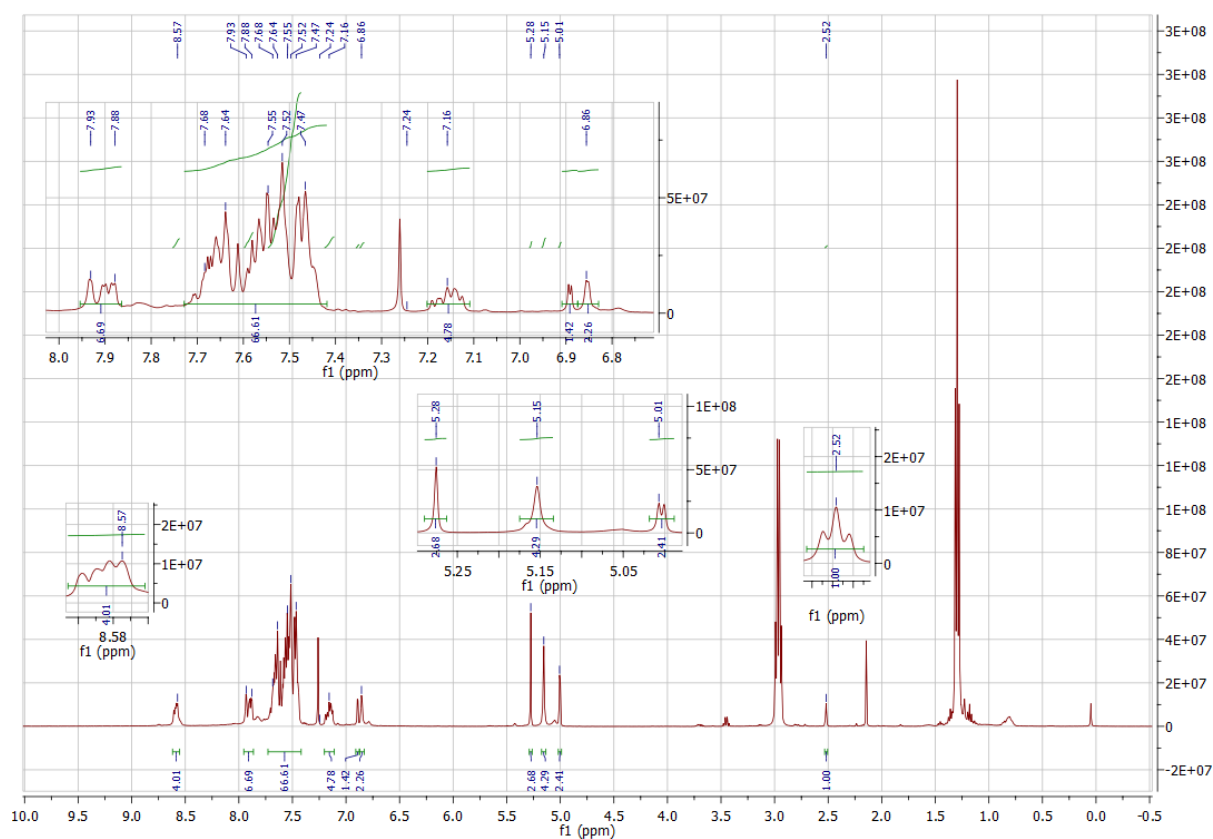


Abbildung 3.30: ¹H-NMR-Spektrum des ersten Syntheserversuchs zu **9**

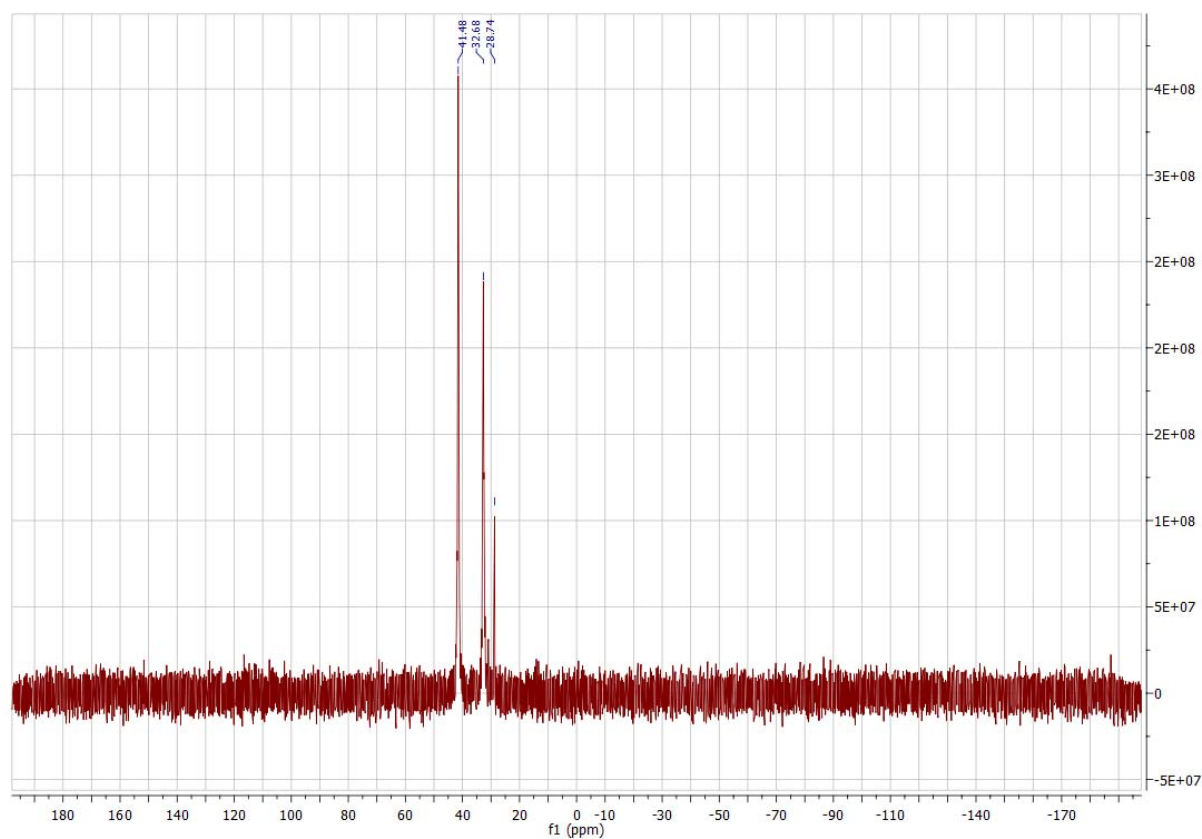


Abbildung 3.31: ³¹P-NMR-Spektrum des ersten Syntheserversuchs zu **9**

3. Ergebnisse und Diskussion

So wurde auch dieser Versuch nochmals mit einem starken Überschuss an Base wiederholt. Dabei wurde die gleiche Volumenmenge an Base wie an THF eingesetzt, wodurch sich eine Menge von 107.7 Äquivalenten bezogen auf den freien Liganden ergab.

Es wurde ebenfalls über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die gelbe Suspension abgezogen, wonach eine gelbe, nicht vollständig feste Substanz zurückblieb. Diese wurde 0.5 h in Ethanol gerührt und anschließend filtriert. Feststoff wie auch Filtrat wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Das Filtrat enthält den freien Liganden **4**. Der Feststoff enthält vorwiegend den Digoldlinker. Daneben sind mit viel geringeren Integrationsbeträgen Signale des freien Liganden zu sehen. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu dem des Vorversuchs. Bisher kann keine schlüssige Antwort angeboten werden, weshalb bei der stark erhöhten Basenmenge scheinbar keine Reaktion stattfindet.

3.3.4 Rutheniumacetylid (**10**)

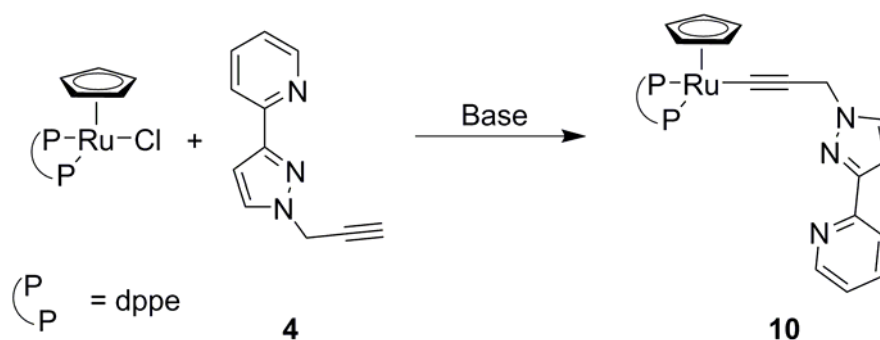


Abbildung 3.32: Rutheniumacetylid von **4** (**10**)

In Anlehnung an die Arbeit von Bitcon und Whiteley, die Ethynylbenzol und 3,3-Dimethylbut-1-in mit Ruthenium und Eisen umsetzten^[34], wurden für die Synthese von **10** (Abb. 3.32) zunächst der Rutheniumprecursor, der wie in der Literatur beschrieben hergestellt worden war^[98, 99], und **4** im Verhältnis 0.4:1 2 h in Methanol refluxiert und nach anschließendem Abkühlen des Reaktionsgemischs 1.7 Äquivalente Natriummethanolat in Methanol zugetropft. Die orangefarbene Suspension wurde dabei zunehmend braun. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es lag eine braune Lösung mit orange-gelbem Feststoff vor. Das orangefarbene Pulver wurde abfiltriert und mit Methanol und Ether nachgewaschen. Es löste sich in keinem der vorhandenen deuterierten Lösungsmitteln für die Spektroskopie.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung der erhaltenen elementaranalytischen Messungen (Tab. 3.8) liefert eine Summenformel von $C_{1.04}H_{1.00}$, was durch Skalierung zu $C_{30.16}H_{29}$ führt. Da die Messwerte für Wasserstoff einer gewissen Messungenaugigkeit unterliegen, könnte dies auf das Rutheniumedukt hinweisen. Jedoch ist dieses im Gegensatz zu dem erhaltenen Pulver sehr gut in $CDCl_3$ löslich, was gegen diese Annahme spricht. Das zu synthetisierende Produkt kann folglich nicht vorliegen, denn selbst unter Einbeziehung der Möglichkeit, dass dieses Spuren von Methanol, Diethylether oder beidem enthält, lassen sich die Ergebnisse der Elementaranalyse nicht mit der Produktzusammensetzung vereinbaren.

	C	H	N
Theoriewerte	67.55	4.99	5.63
Messwerte	60.62	4.90	-

Tabelle 3.9: Elementaranalyseergebnisse zu **10**

Bei Wiederholung des Versuchs wurden der Rutheniumprecursor und Edukt **4** nur 1 h lang zusammen refluxiert, anschließend jedoch die doppelte Zeit mit dem zugetropften Natriummethanolat gerührt. Doch auch unter diesen Bedingungen konnte das gewünschte Produkt nicht synthetisiert werden.

Auch die Durchführung dieses Versuchs in THF unter Zugabe einer zur Herstellung des Natriummethanolats äquimolaren Menge Methanol und zweistündigem Rühren nach Zugabe der Base führte zu keiner Umsetzung des Edukts.

In einem weiteren Versuch wurden 0.33 Äquivalente Rutheniumprecursor zu dem Liganden **4** in trockenem Dichlormethan zugegeben, 90 Minuten unter Rückfluss gerührt und nach Abkühlen 1.6 Äquivalente Natriummethanolat zugetropft und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der ockerfarbene Feststoff erst mit Wasser, dann mit Ether gewaschen. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Feststoffs zeigte, dass es sich bei diesem nur um das Rutheniumedukt handelt. Die etherische Waschlösung wurde abgezogen und das erhaltene Öl versucht aus Pentan kristallisieren zu lassen, jedoch wurde nur ein Pulver erhalten. Spektroskopisch konnte gezeigt werden, dass es sich auch bei diesem Feststoff nur um verunreinigten Rutheniumprecursor handelt.

In einem weiteren Experiment wurden 0.5 Äquivalente $Ru(PPh_3)_2CpCl$ mit je einem Äquivalent **4** und Triethylamin in Dichlormethan 25 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die orangefarbene Lösung augenscheinlich nicht veränderte. Das Lösungsmittel wurde

3. Ergebnisse und Diskussion

abgezogen und ein rotes Öl erhalten, welches durch Rühren in Ether fest und feinpulvrig wurde, während der Ether sich orange färbte. Die etherlösliche Phase enthielt nur Ruthenium-edukt, was NMR-spektroskopisch bestätigt wurde. Auch der etherunlösliche Feststoff enthielt nicht das gewünschte Produkt, jedoch entsprechen die Signale auch nicht mehr ganz dem freien Liganden (vgl. Abb. 3.33 und Abb. 3.34).

Das Signal des 6-Pyridinylprotons ist zu 9.04 ppm hin verschoben. Dies weist darauf hin, dass das Ruthenium statt kovalent an den terminalen Alkinylkohlenstoff zu binden, an die beiden Stickstoffatome des Pyrazolylpyridins koordiniert hat. Durch diese Koordination hat sich auch das Dublett des 4-Pyrazolylprotons, das beim freien Liganden bei 6.90 ppm liegt, stark tieffeldverschoben, sodass es nun nicht mehr rechts des Dubletts vom Dublett vom Dublett des 5-Pyridinyl-protons (bei 7.15 ppm zu sehen) liegt. Das Signal des Cyclopentadienylrings ist jedoch nicht zu sehen, genauso wie auch die Signale der Triphenylphosphangruppen. Bei dem vorliegenden Produkt handelt es sich vermutlich um den neutralen, sechsfach koordinierten Ruthenium(II)-Komplex der Form $[\text{RuCl}_2(\text{L})_2]$.

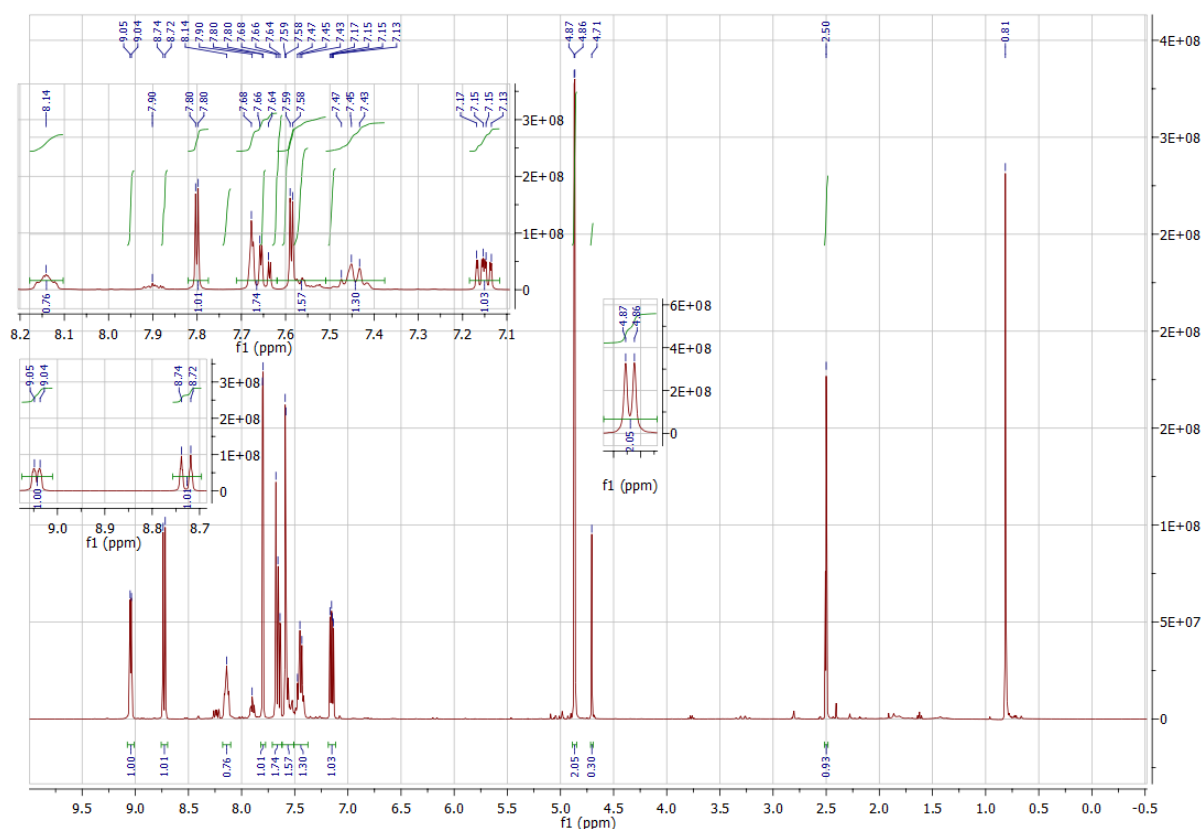


Abbildung 3.33: ^1H -NMR-Spektrum des Syntheserversuchs von **10**

3. Ergebnisse und Diskussion

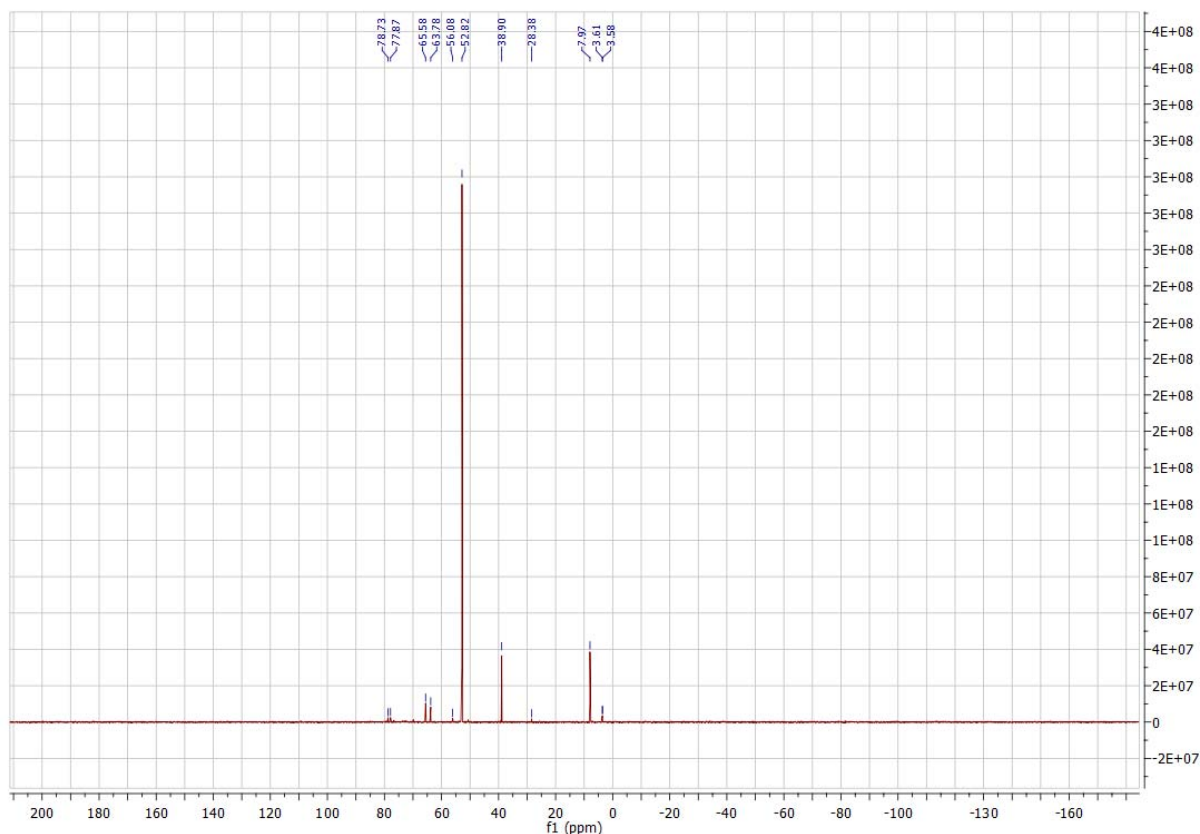


Abbildung 3.34: ^{31}P -NMR-Spektrum des Syntheseversuchs von **10**

Auch der Versuch mit dem entsprechenden, nach Literaturvorschriften hergestellten^[100], Eisenprecursor, der analog zu dem ersten Versuch mit Ruthenium durchgeführt wurde, misslang. Bei dem hier erhaltenen Feststoff handelte es sich nur um Eisenoxid.

3.3.5 Koordination von Ruthenium an Verbindung **4**

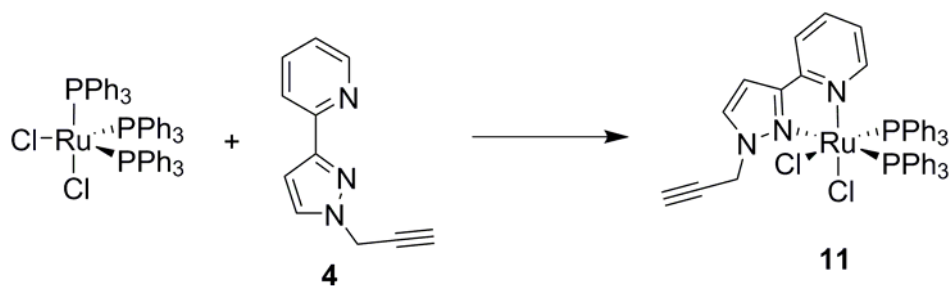


Abbildung 3.35: Koordination von Ruthenium an **4** (**11**)

Um die Chelatfunktion des Liganden **4** zu testen, wurde versucht, Ruthenium an die beiden freien Stickstoffatome zu koordinieren und somit den oktaedrischen Komplex **11** zu synthetisieren (Abb. 3.5). Dazu wurden äquimolare Mengen von **4** und Tris(triphenylphosphan)ruthenium-(II)chlorid im 1:1-Verhältnis 2 h bei Raumtemperatur in trockenem Dichlormethan

3. Ergebnisse und Diskussion

gerührt. Anschließend wurde ca. die Hälfte des Lösungsmittels entfernt und trockener Diethylether zugegeben. Nachdem dies nicht wie beabsichtigt zur Ausfällung eines Feststoffs führte, wurde das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wurde NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch untersucht.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist (Abb. 3.36) sehr viele Verunreinigungen auf. Bei der gewünschten Zielverbindung wäre für das 6-Pyridinylproton ein Dublett bei knapp über 9 ppm zu erwarten. Das erhaltene Spektrum zeigt bei 9.13 ppm ein solches Dublett, allerdings ist dessen Intensität nur geringfügig stärker als die des Dubletts bei 8.68 ppm, welches vermutlich von einem unkoordinierten Pyridinylring stammt. Es kann sich jedoch nicht um freien Liganden handeln, da dieser bei 4.93 ppm ein intensives Dublett der CH_2 -Gruppe erzeugen müsste. Dort ist jedoch nur ein schwaches Signal zu erkennen.

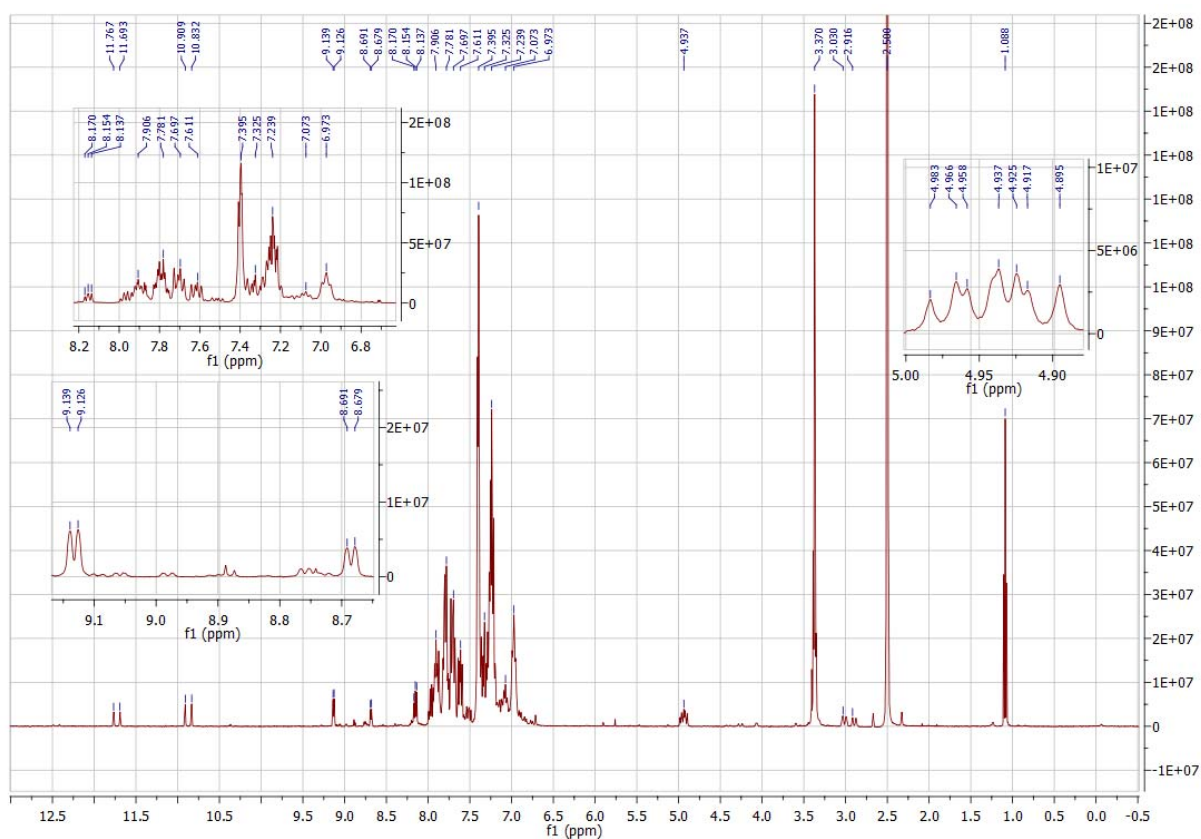


Abbildung 3.36: ^1H -NMR-Spektrum der Synthese von **11**

Die erhaltenen elementaranalytischen Ergebnisse (Tab. 3.10) bestätigen dieses Ergebnis, selbst unter Berücksichtigung der Möglichkeit, dass noch Reste der verwendeten Lösungsmittels vorhanden sein könnten.

3. Ergebnisse und Diskussion

	C	H	N
Theoriewerte	64.17	4.47	4.78
Messwerte	65.93	5.06	3.84

Tabelle 3.10: Elementaranalyseergebnisse zu **11**

Der Versuch wurde wiederholt, jedoch wurde diesmal als Lösungsmittel trockenes THF verwendet und 22 h refluxiert. Das hierbei erhaltene ^1H -NMR-Spektrum unterschied sich kaum von dem des Vorversuchs.

3.3.6 Koordination von Kobalt an die C-C-Dreifachbindung

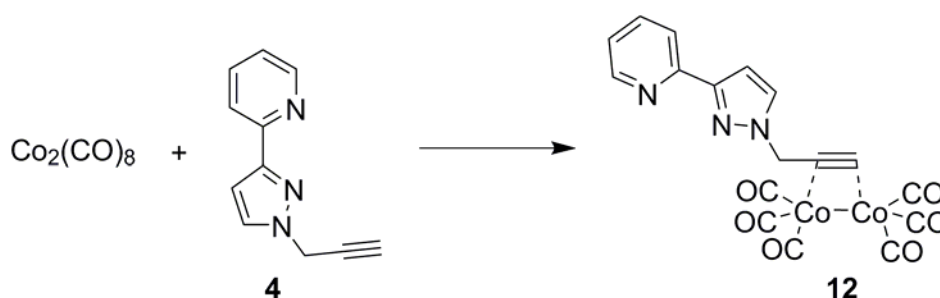


Abbildung 3.37: Koordination von Kobalt an die C-C-Dreifachbindung

Neben der Koordination an die Stickstoffatome wurde auch die Koordination an die C-C-Dreifachbindung untersucht. Hierzu wurde Dikobaltoctacarbonyl herangezogen (Abb. 3.37). Nach äquimolarer Umsetzung mit Verbindung **4** in trockenem Dichlormethan und unter neun-stündigem Rühren bei Raumtemperatur konnte eine dunkellilafarbene Lösung erhalten werden, welche nach Entfernen des Lösungsmittels ein lilaschwarzes Pulver hinterließ. Dieses war nur in DMSO, DMF und Methanol schwach löslich und in anderen Solventien unlöslich. Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt auf, dass der Feststoff stark paramagnetisch ist.

Der Versuch wurde noch zweimal in THF anstelle von Dichlormethan wiederholt. Nach zweistündigem Heizen unter Rückfluss wurde Verbindung **4** unumgesetzt zurückerhalten. Nach vierstündigem Rühren wurde wieder ein lilaschwarzes Pulver erhalten, welches im NMR stark paramagnetische Eigenschaften zeigt. Die Versuche mit Dikobaltoctacarbonyl wurden daraufhin eingestellt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.4 Synthese von 2-(1-(3-(Trimethylsilyl)prop-2-yn-1-yl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (**15**)

Nachdem die Synthese der gewünschten Metallacetylide, mit Ausnahme des Goldacetylids, sich nach jeweils mehreren Versuchen als problematisch herausstellte und nicht gelang, sollte eine silylierte Variante des Liganden **4** hergestellt werden. Das Silizium sollte anschließend in einer Ligandmetathese gegen ein Übergangsmetall ausgetauscht werden, welches elektronegativer ist als Silizium^[2]. Der Syntheseweg des silylierten Liganden (**13**) ist im Folgenden beschrieben (Abbildung 3.38). Zunächst wird Propargylalkohol mit Hilfe von *n*-Butyllithium deprotoniert und mit Trimethylsilylchlorid in einer S_N2-Reaktion umgesetzt. Die daraus resultierende Verbindung **13**, 3-(Trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ol, wird daraufhin mit Oxalylchlorid zu (3-Chlorprop-1-yn-1-yl)trimethylsilan (**14**), umgesetzt. Im letzten Schritt wird, ebenfalls in einer S_N2-Reaktion, 2-(1-(3-(Trimethylsilyl)prop-2-yn-1-yl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (**15**) gebildet.

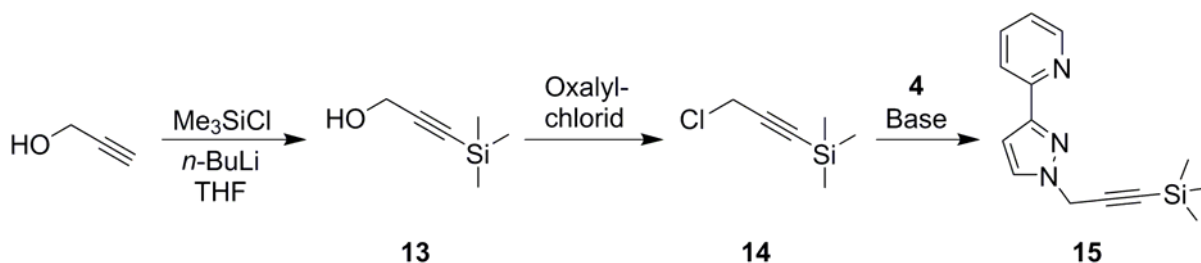


Abbildung 3.38: Syntheschema für 2-(1-(3-(Trimethylsilyl)prop-2-yn-1-yl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (**15**)

3.4.1 Synthese von 3-(Trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ol (**13**)

Die Synthese von **13** wurde nach dem Vorbild der Arbeit von Yang et al. durchgeführt^[101], wenn auch mit weit weniger Lösungsmittel. So wurde Propargylalkohol in THF auf -78°C gekühlt und zwei Äquivalente *n*-Butyllithium in Hexan langsam zutropft, wobei die farblose Lösung langsam trüb wurde und ein milchiges Hellgelb annahm. Nach dem Zutropfen wurde 0.5 h bei -78°C weitergerührt und dann 2.2 Äquivalente TMSCl zutropft, wobei sich die Farbe der Suspension zu einem dunkleren Gelb hin änderte, und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden Wasser und danach die dreifache Menge 1 M HCl zugegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige viermal mit Ether gewaschen. Das aus der organischen Phase erhaltene grünlichgelbe Öl wurde im Ölpumpenvakuum destilliert. Es wurde ein gelbes Öl mit einer Ausbeute von 79 % gewonnen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.39) ist bei 0.15 ppm ein Singulett für die drei am Silizium befindlichen Methylgruppen zu finden, das sehr breit ist und eine schwache Aufspaltung zu einem Multiplett zeigt. Bei 4.24 ppm liegt das Singulett der CH_2 -Gruppe.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.40) zeigt bei 0.14 ppm das Signal der drei Methylgruppen der Trimethylsilyleinheit. Die CH_2 -Gruppe wird bei 51.51 ppm detektiert. Das siliziumständige Alkynylkohlenstoffatom ergibt bei 90.6 ppm ein Signal, das 2-ständige bei 104.1 ppm.

Im IR-Spektrum (Abb. 3.41) sind bei 3327 cm^{-1} die charakteristisch breite OH-Bande und bei 2960 , 2901 und 2865 cm^{-1} die CH_3 - Gruppen des Siliziums und die CH_2 -Gruppe zu sehen. Die Alkynylbindung weist ein vergleichsweise ausgeprägtes Signal bei 2177 cm^{-1} auf. Die Signale bei 1250 und 1037 cm^{-1} sind der C-O-Bindung zuzuordnen.

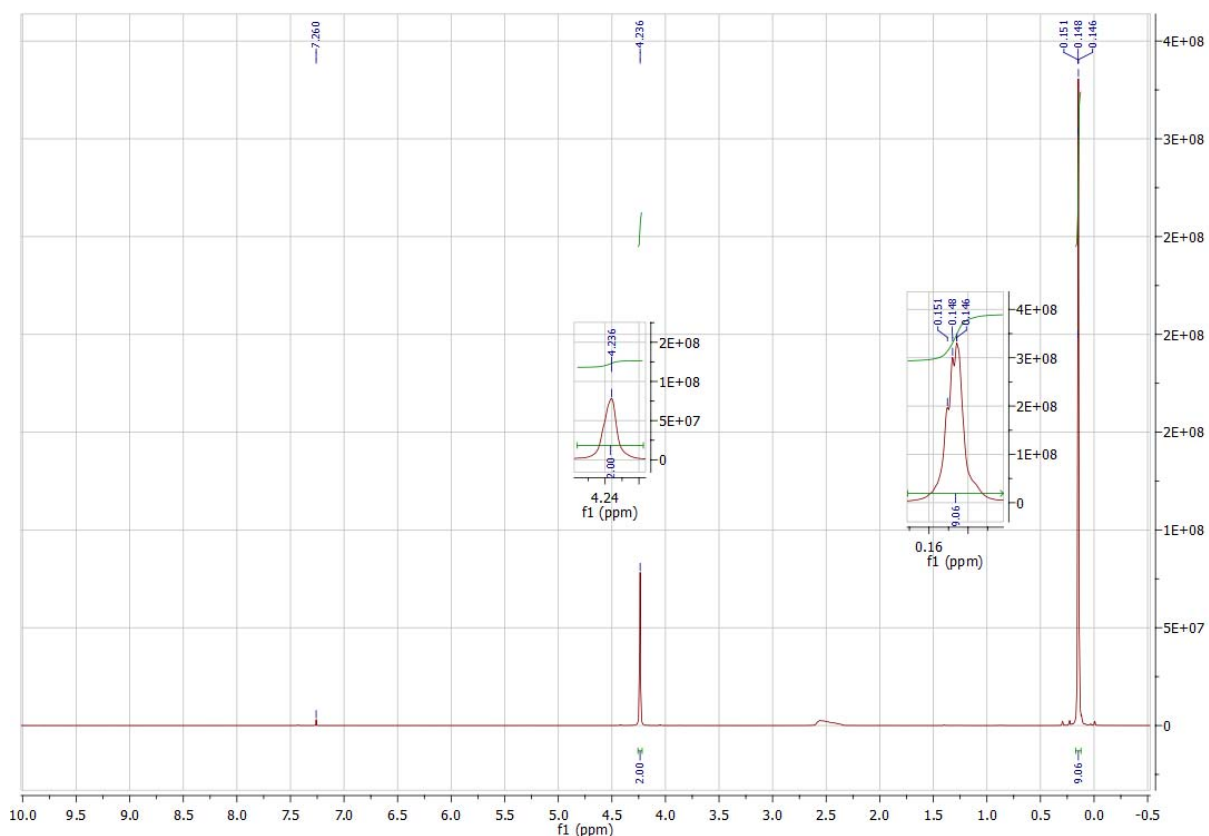


Abbildung 3.39: ^1H -NMR-Spektrum von **13**

3. Ergebnisse und Diskussion

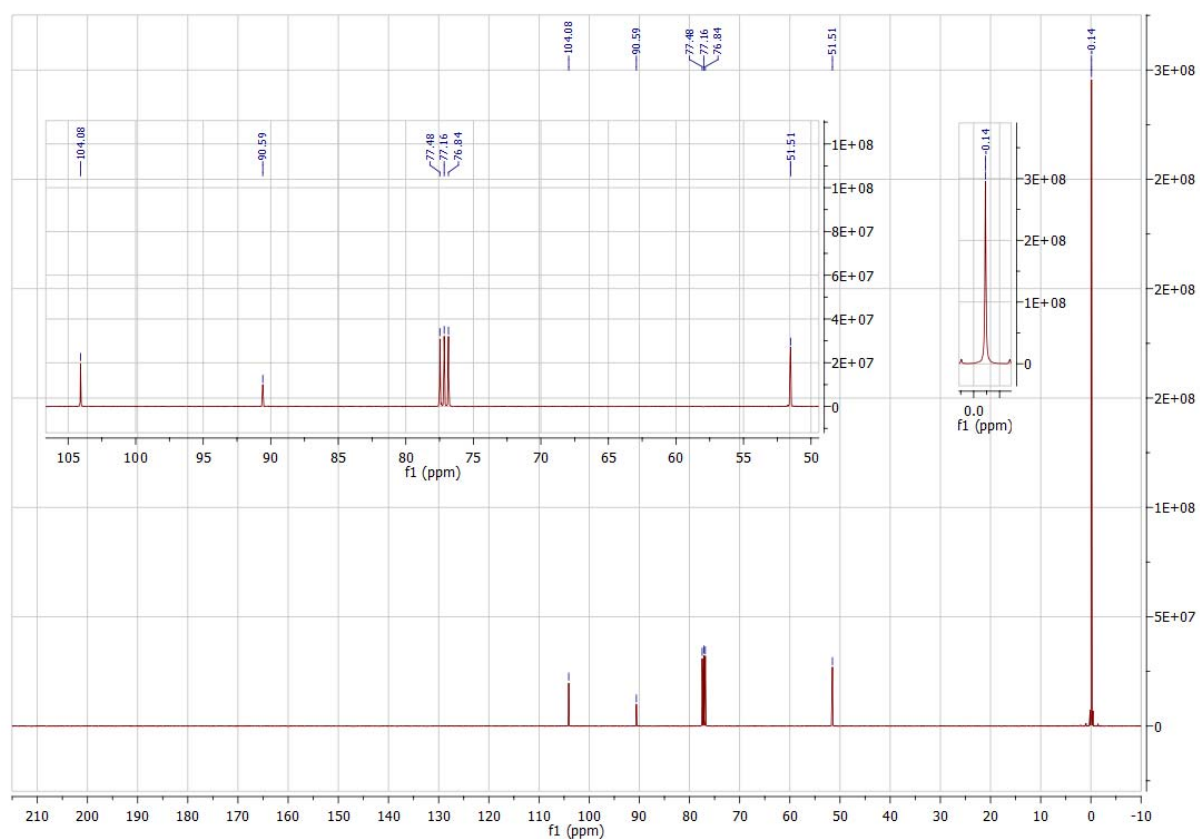


Abbildung 3.40: ¹³C-NMR-Spektrum von **13**

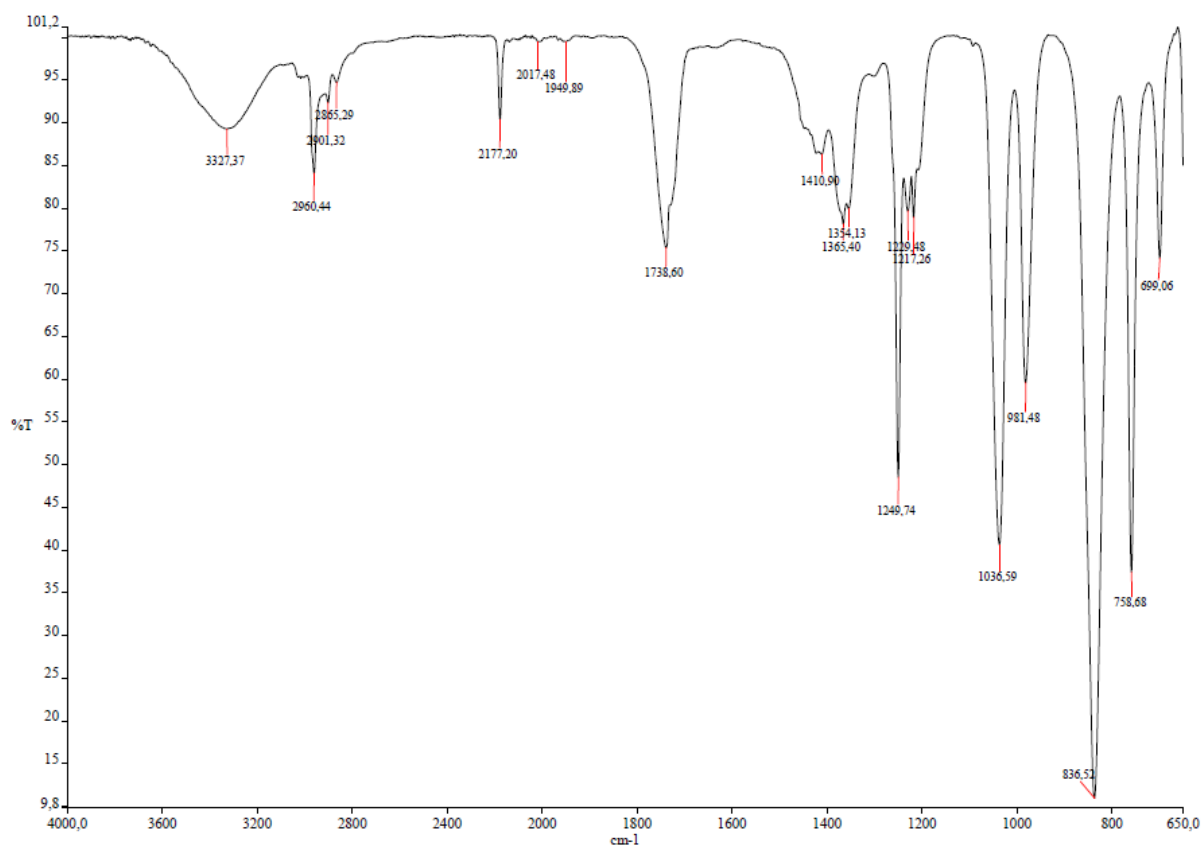


Abbildung 3.41: IR-Spektrum von **13**

3. Ergebnisse und Diskussion

Während die NMR-Spektren die erfolgreiche Synthese des Produktes **13** bestätigen, liegen die Werte der elementaranalytischen Messungen außerhalb des tolerierbaren Bereiches. Die erhaltenen Ergebnisse deuten auf einen Rest Salzsäure im Produkt hin. Unter der Annahme, dass noch 0.2 Äquivalente HCl im Produkt enthalten sind, ergeben sich Werte, die zu den erhaltenen Messergebnissen passen (vgl. Tabelle 3.10).

	C	H	N
Theoriewerte	56.19	9.43	-
Messwerte	53.05	8.92	-
13 + 0.2 HCl	53.17	9.07	-

Tabelle 3.11: Elementaranalyseergebnisse zu **13**

3.4.2 (3-Chloroprop-1-yn-1-yl)trimethylsilan (**14**)

Verbindung **13** wurde mit 1.1 Äquivalenten Oxalylchlorid und einer katalytischen Menge von trockenem DMF in trockenem THF 1 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das erhaltene Öl destilliert.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.43) zeigt Signale, die zu dem gewünschten Produkt passen, das Kohlenstoffspektrum jedoch nicht. Darin finden sich zwei Signale bei ca. 95 ppm und ab 155 ppm. Auch die erhaltenen Elementaranalyseergebnisse (Tab. 3.11) weichen sehr stark ab. Sie deuten daraufhin, dass zwar die Anlagerung des deprotonierten **13** an das Oxalylchlorid unter Abspaltung von HCl stattgefunden hat, die weitere Reaktion jedoch ausblieb. Dadurch wurde eine Verbindung der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_3\text{Si}$ erhalten, die in Abbildung 3.42 dargestellt ist.

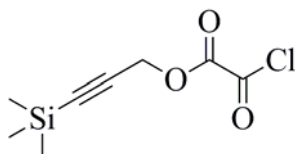


Abbildung 3.42: Unerwünschtes Produkt des Syntheserversuchs von **14**

	C	H	N
Theoriewerte	49.13	7.56	-
Messwerte	44.00	5.13	-
$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_3\text{Si}$	43.93	5.07	-

Tabelle 3.12: Elementaranalyseergebnisse des Syntheserversuchs von **14**

3. Ergebnisse und Diskussion

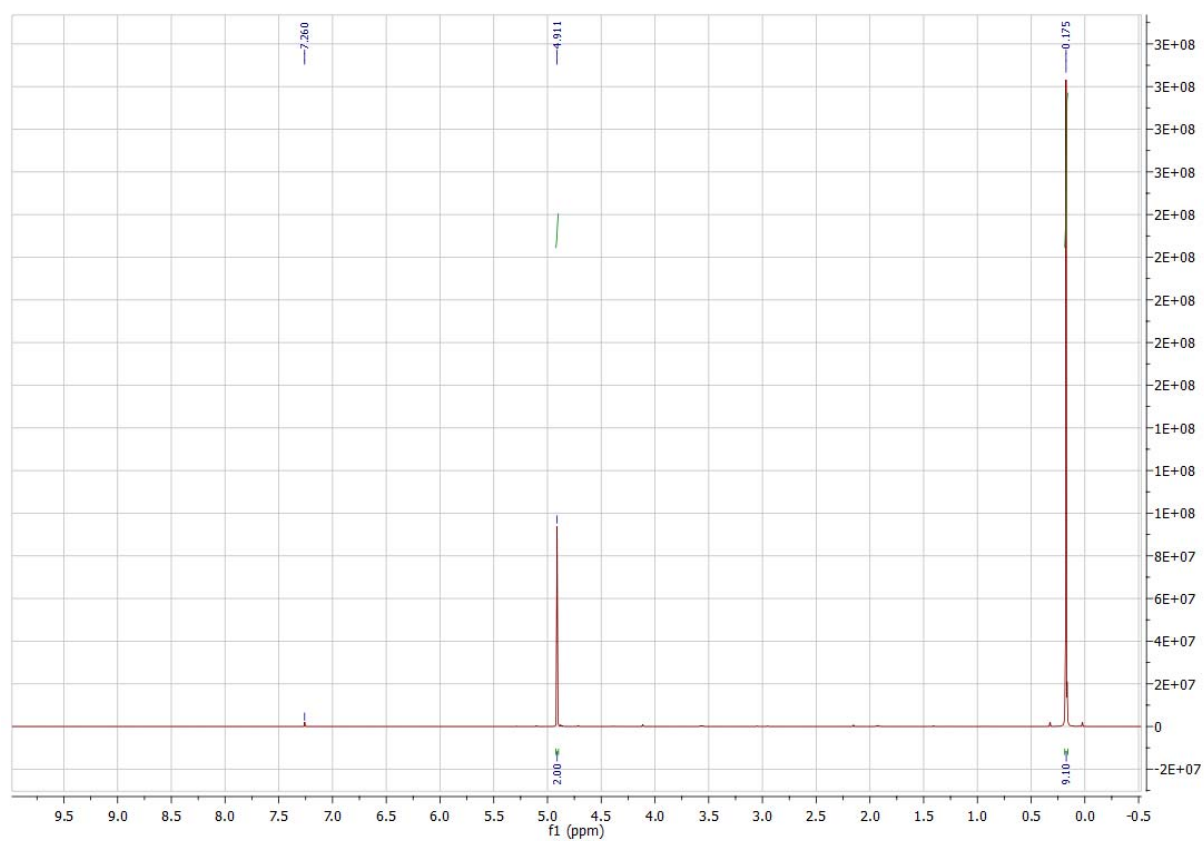


Abbildung 3.43: ^1H -NMR-Spektrum von **14**

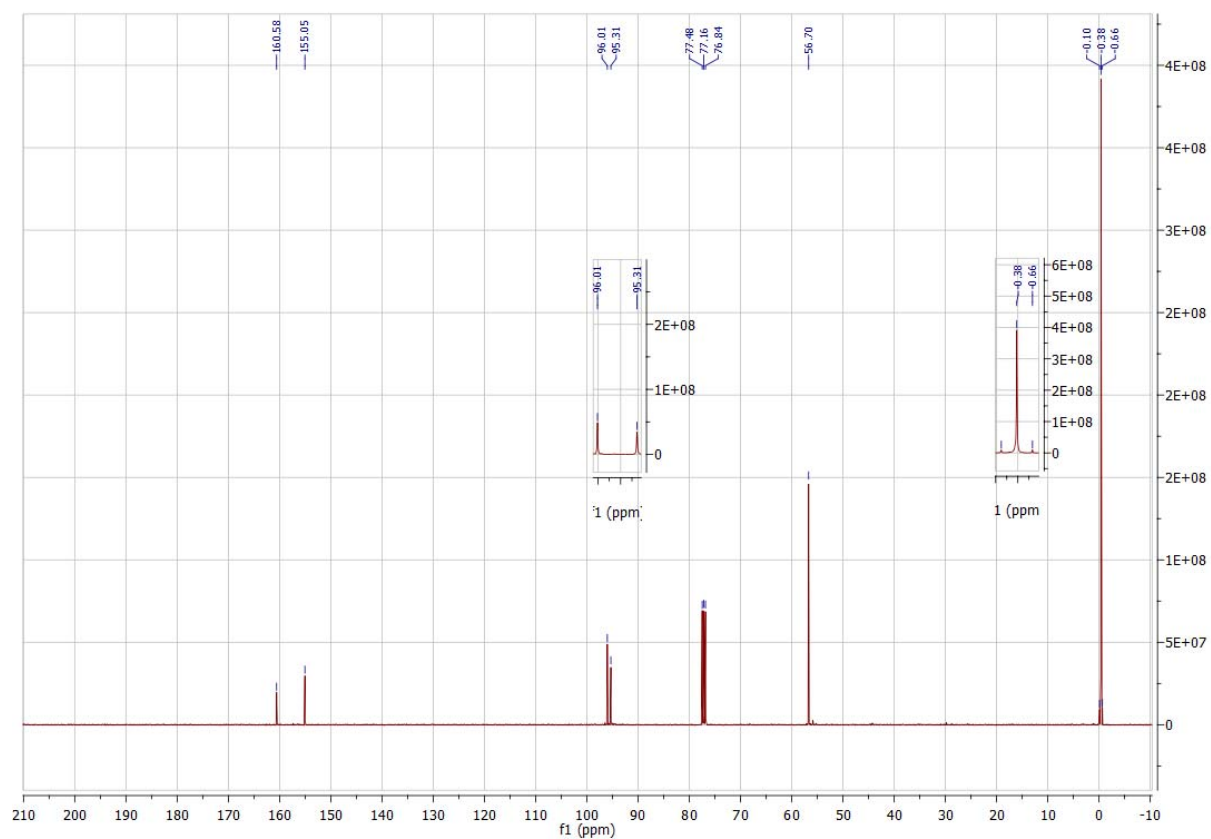


Abbildung 3.44: ^{13}C -NMR-Spektrum von **14**

3. Ergebnisse und Diskussion

Mit dieser Struktur lässt sich nun auch das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.44) erklären. Das Signal bei 160.6 ppm ist der an das Chlorid gebundenen Carbonylgruppe zuzuordnen, das bei 155.1 ppm der anderen. Der siliziumständige Alkynylkohlenstoff zeigt sich bei 95.3 ppm, der methylenständige bei 96.0 ppm. Das Signal bei 56.7 ppm gehört zu der Methylengruppe selbst.

3.5 Einkernige Dialkinyilverbindungen

Wie schon in Kapitel 2 erwähnt, wurde die kovalente Anbindung zweier Liganden **4** über ihre Alkinylfunktion an Platin und Palladium getestet. Um Zielverbindungen verschiedener Konformation (*cis*- und *trans*-) zu erhalten, wurden drei verschiedene Platinprecursoren, die wie in der Literatur beschrieben hergestellt worden waren^[102-104], verwendet: *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂], *cis*-[PtCl₂(dppe)] und *cis*-[PtCl₂(COD)]. Als Vorbild für die Durchführung der Platinacetylid-synthesen wurde die Vorschrift von Mohr et al.^[81] verwendet, etwaige Variationen der Reaktionsbedingungen werden im Folgenden an den entsprechenden Stellen erläutert.

3.5.1 Synthese von *trans*-[Pt(L)₂(PPh₃)₂] (**16**)

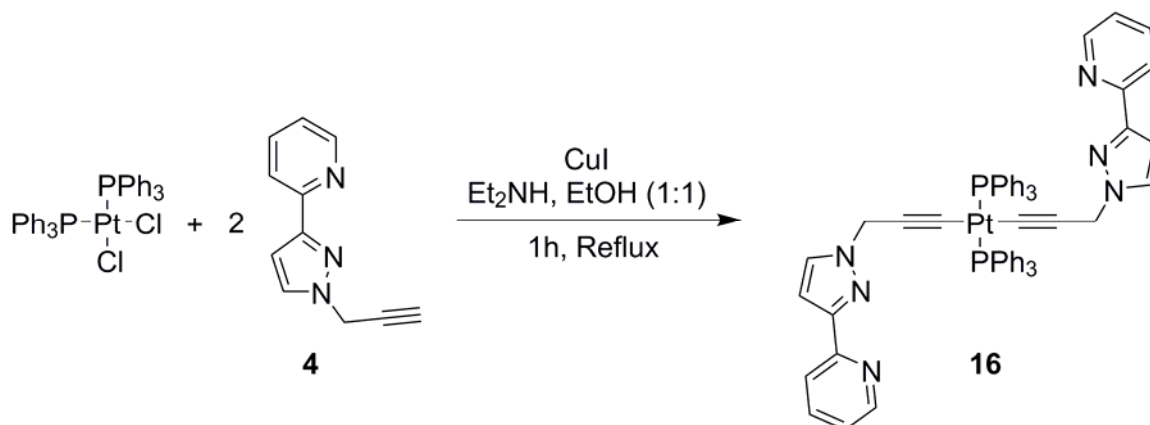


Abbildung 3.45: Synthese von *trans*-[Pt(L)₂(PPh₃)₂] (**16**)

Die Synthese von **16** (Abb. 3.45) konnte nach der Versuchsvorschrift von Mohr und konnte erfolgreich durchgeführt werden. 2.3 Äquivalente des Liganden (**4**) wurden mit einem Äquivalent des Platinprecursors und ca. 0.15-0.2 Äquivalenten Kupfer(I)iodid in einem 1:1-Gemisch aus Diethylamin und Ethanol 1 h refluxiert. Die anfangs gelbgrünliche Suspension wurde dabei orange-braun. Die Farbe wurde während des Abkühlens zunehmend dunkler, bis eine dunkelbraune Lösung mit beigefarbenem Niederschlag vorlag. Der Feststoff wurde abfiltriert und erst mit Wasser gewaschen um entstandenes Salz zu entfernen, dann mit Ethanol und zuletzt mit Diethylether. Das Produkt lag schließlich als weißer Feststoff in einer

3. Ergebnisse und Diskussion

Ausbeute von bis zu 80 % vor. Nach einer Etherdiffusion aus Dichlormethan lag **16** in Form kleiner beigefarbener Kristalle vor, die sich zur Aufnahme einer Röntgenstrukturanalyse eigneten^[86].

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.46) zeigt sich für die CH_2 -Gruppe bei 4.29 ppm erwartungsgemäß ein Singulett statt dem bisherigen Dublett. Die Pyrazolylprotonen weisen zwei nahe beieinanderliegende Singulett auf, das in 4-Position bei 6.45 ppm, das in 5-Position etwas weiter tieffeldverschoben bei 6.54 ppm. Das 5-Pyridinylproton ist mit einem Triplett bei 7.13 ppm zu finden. Das andere zu dem Stickstoff *meta*-ständige Pyridinyl-H-Atom bildet zusammen mit den *ortho*-Protonen der Triphenylphosphineinheiten ein Multiplett von 7.73 bis 7.78 ppm. Das zum Pyridinyl-N-Atom *meta*-ständige Proton ist mit einem Triplett bei 7.63 ppm zu sehen, das *ortho*-H-Atom zeigt nur noch ein Singulett bei 8.57 ppm. Die *meta*- und *para*-Triphenylphosphanprotonen fallen in einem Multiplett bei 7.34-7.41 ppm zusammen.

Die CH_2 -Gruppe zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.47) ein Signal bei 44.5 ppm. Die an Platin koordinierten Kohlenstoffatome zeigen aufgrund einer schwachen Kopplung zu den Phosphoratomen am Platin ein Triplett bei 102.9 ppm mit einer Kopplungskonstante von 15.1 Hz. Dass diese beiden Kohlenstoffatome die selbe chemische Verschiebung besitzen, weist darauf hin, dass sie zu den zwei vorhandenen Phosphoratomen die gleiche Konformation einnehmen, was nur möglich ist, wenn sowohl beide Liganden als auch beide Triphenylphosphanliganden in *trans*-Konformation koordiniert sind und die Liganden und Phosphoratome somit *cis*-Konformation vorliegen, wie auch in Abbildung 3.45 dargestellt. Das Signal für das 4-Pyrazolyl-C-Atom ist im Vergleich zu den anderen aromatischen Signalen mit 102.9 ppm weit hochfeldverschoben, sein Nachbar dagegen ist bei 130.3 ppm zu sehen. Die tertiären Kohlenstoffatome des Pyridinrings sind bei 119.8 ppm für die 3-Position, bei 136.5 ppm für die 4- und 122.1 ppm für die 5-Position und schließlich bei 149.4 für die 6-Position zu erkennen. Die an der Bindung beider Ringe zueinander beteiligten Kohlenstoffatome liefern Signale bei 151.0 ppm für das Pyrazolyl- und bei 152.7 ppm für das Pyridinyl-C-Atom. Bei 128.0 ppm zeigen sich die *meta*-Positionen der Phenylringe in einem Triplett mit der Kopplungskonstante 5.5 Hz. Die zugehörigen *ortho*-C-Atome liefern bei 135.1 ppm ebenfalls ein Triplett, dessen Kopplungskonstante mit 6.0 Hz einen leicht höheren Betrag aufweist. Das quartäre Kohlenstoffatom zeigt aufgrund seiner direkten Bindungen zum Phosphor das Triplett mit der stärksten Aufspaltung bei 131.1 ppm und einer Kopplungskonstante von 30.2 Hz. Das Signal bei 130.7 ppm ist der *para*-Position der Triphenylphosphane zuzuordnen. Die

3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildungen 3.50 und 3.51 zeigen die zugehörigen 2D-NMR-Spektren.

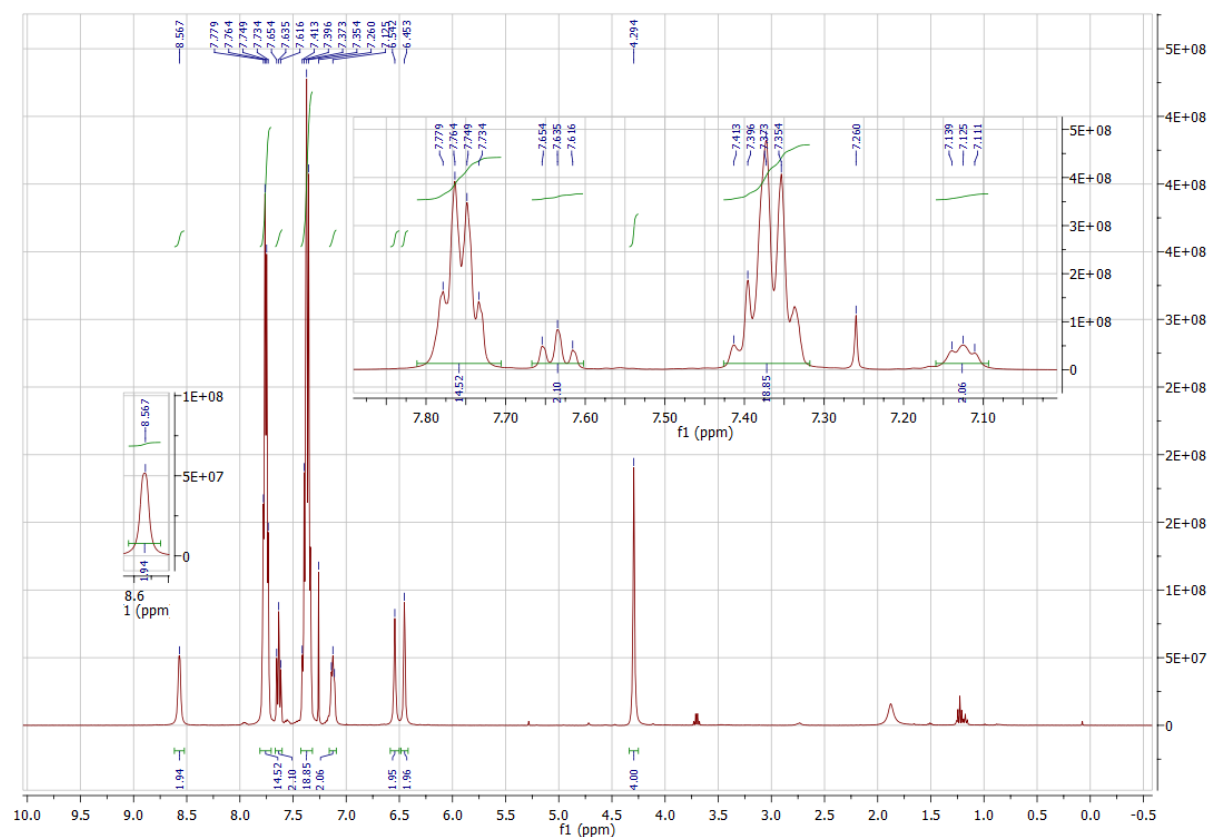


Abbildung 3.46: ^1H -NMR-Spektrum von **16**

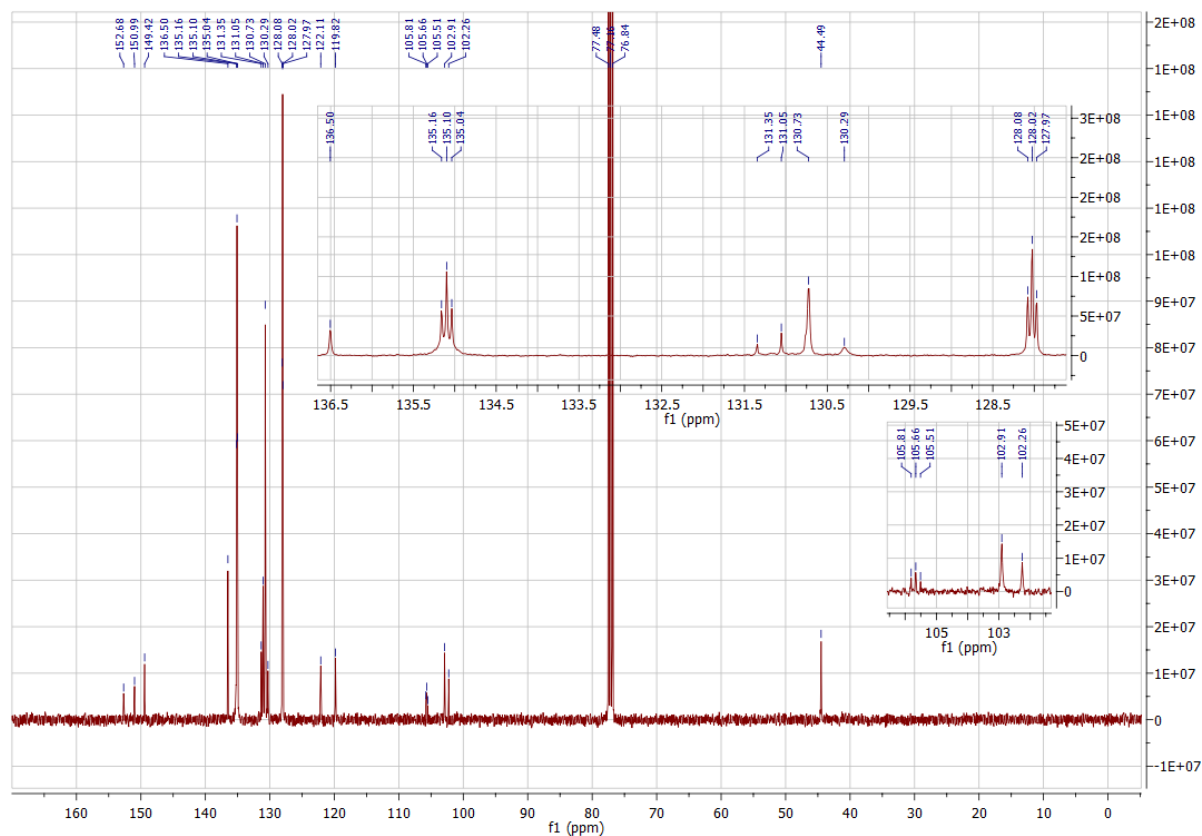


Abbildung 3.47: ^{13}C -NMR-Spektrum von **16**

3. Ergebnisse und Diskussion

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3.48) ist bei 19.0 ppm das Signal der Phosphoratome zu sehen. Desweiteren zeigt sich aufgrund der Phosphor-Platin-Kopplung ein Dublett, dessen Kopplungskonstante sich zu 2630.6 Hz berechnet. Diese Größenordnung entspricht der eines *trans*-Komplexes, wie auch die Literatur bestätigt^[81, 105, 106]. Dies ist ein zweiter Hinweis auf eine Umstrukturierung am Platin von einer *cis*- in die sterisch günstigere *trans*-Konformation. Die erhaltene Röntgenstruktur bestätigt diese Vermutung.

Im IR-Spektrum (Abb. 3.49) ist bei 3048 cm^{-1} ein Signal der aromatischen C-H-Bindungen zu sehen. Bei knapp unter 3000 cm^{-1} sind mehrere schwache Signale der CH_2 -Gruppen zu erkennen. Bei 2140 cm^{-1} zeigt sich die C-C-Dreifachbindung. Bei 1590 cm^{-1} befindet sich ein Signal, das die Anwesenheit cyclischer konjugierter C-N-Bindungen belegt. Das Signal bei 1433 cm^{-1} zeigt CH_2 -Deformationsschwingungen. Das Signal bei 766 cm^{-1} weist auf vier benachbarte aromatische C-H-Bindungen hin.

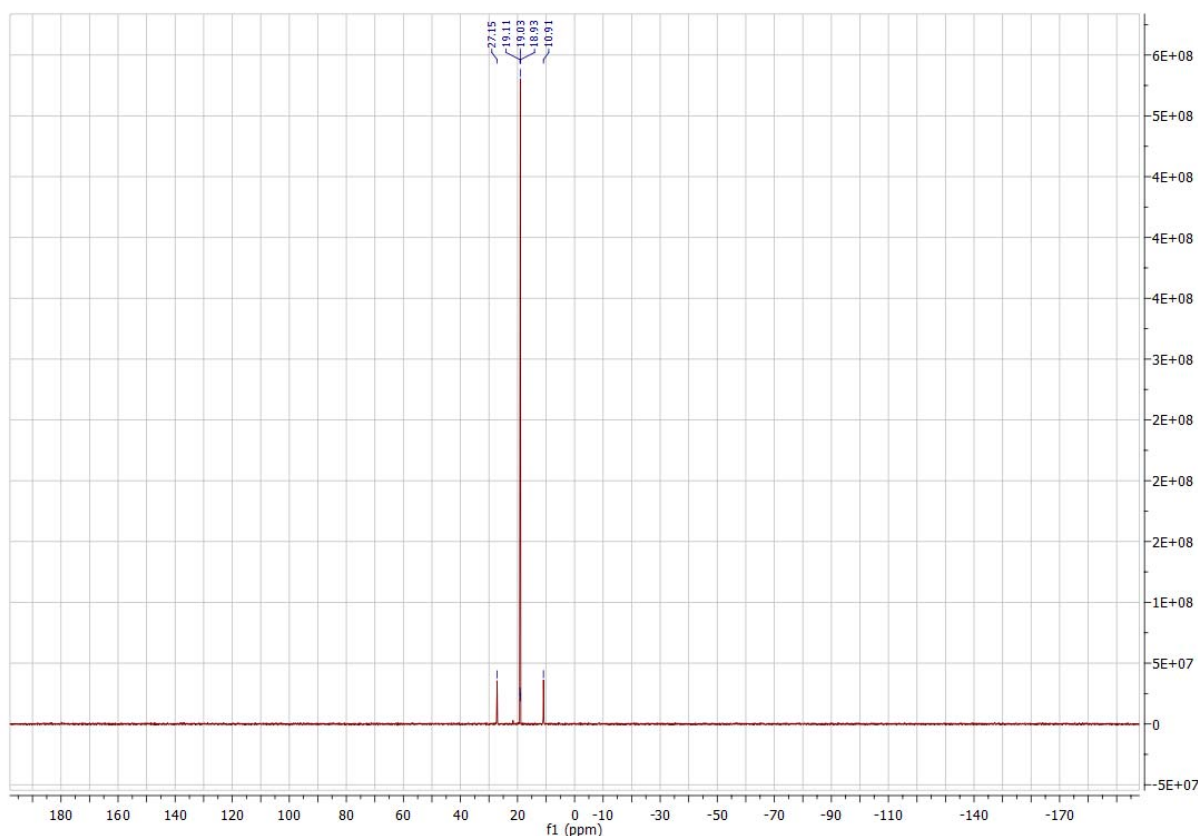


Abbildung 3.48: ^{31}P -NMR-Spektrum von **16**

3. Ergebnisse und Diskussion

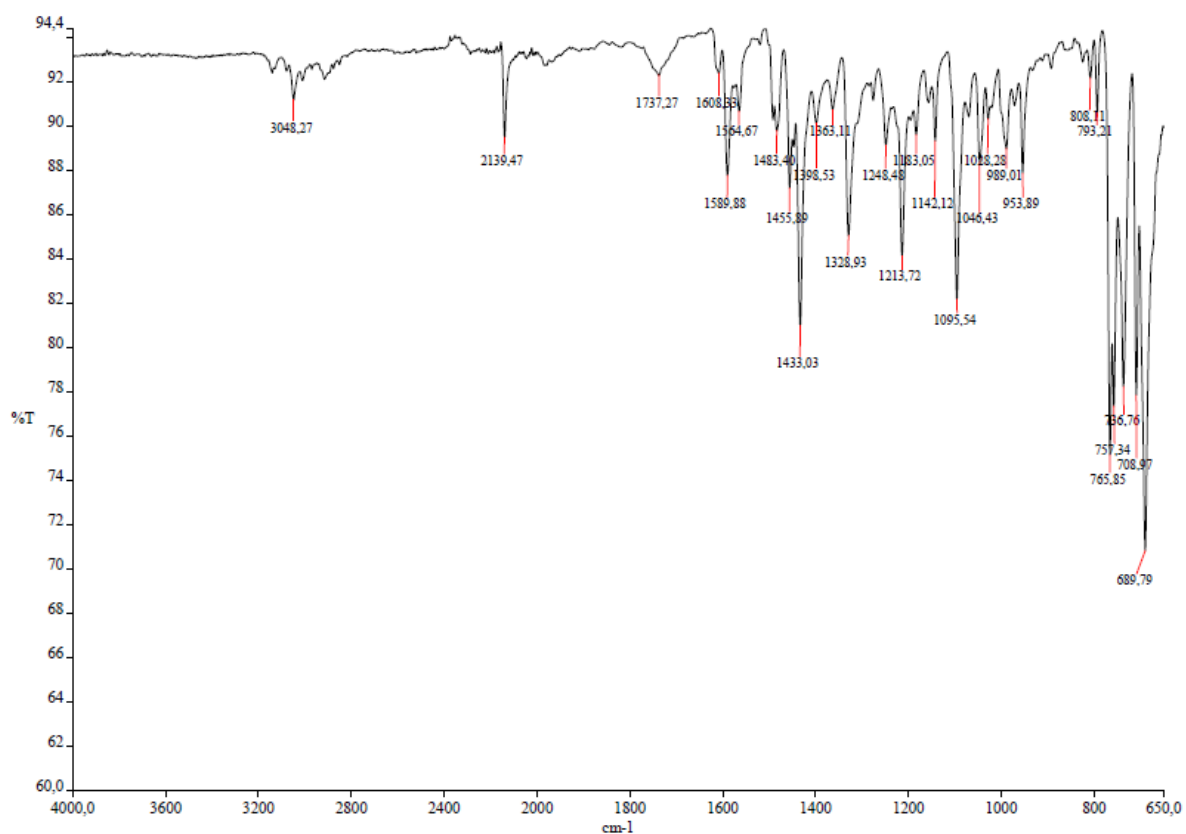


Abbildung 3.49: IR-Spektrum von **16**

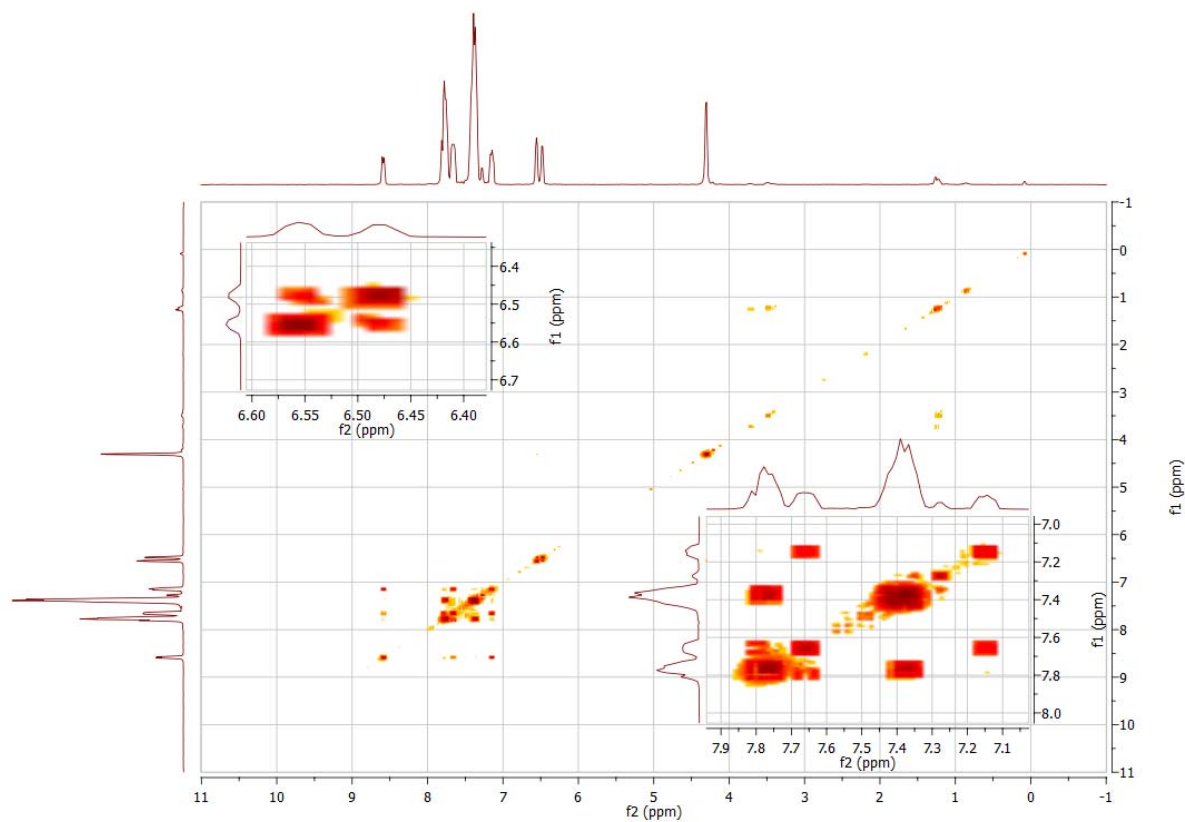


Abbildung 3.50: HH-Cosy-NMR-Spektrum von **16**

3. Ergebnisse und Diskussion

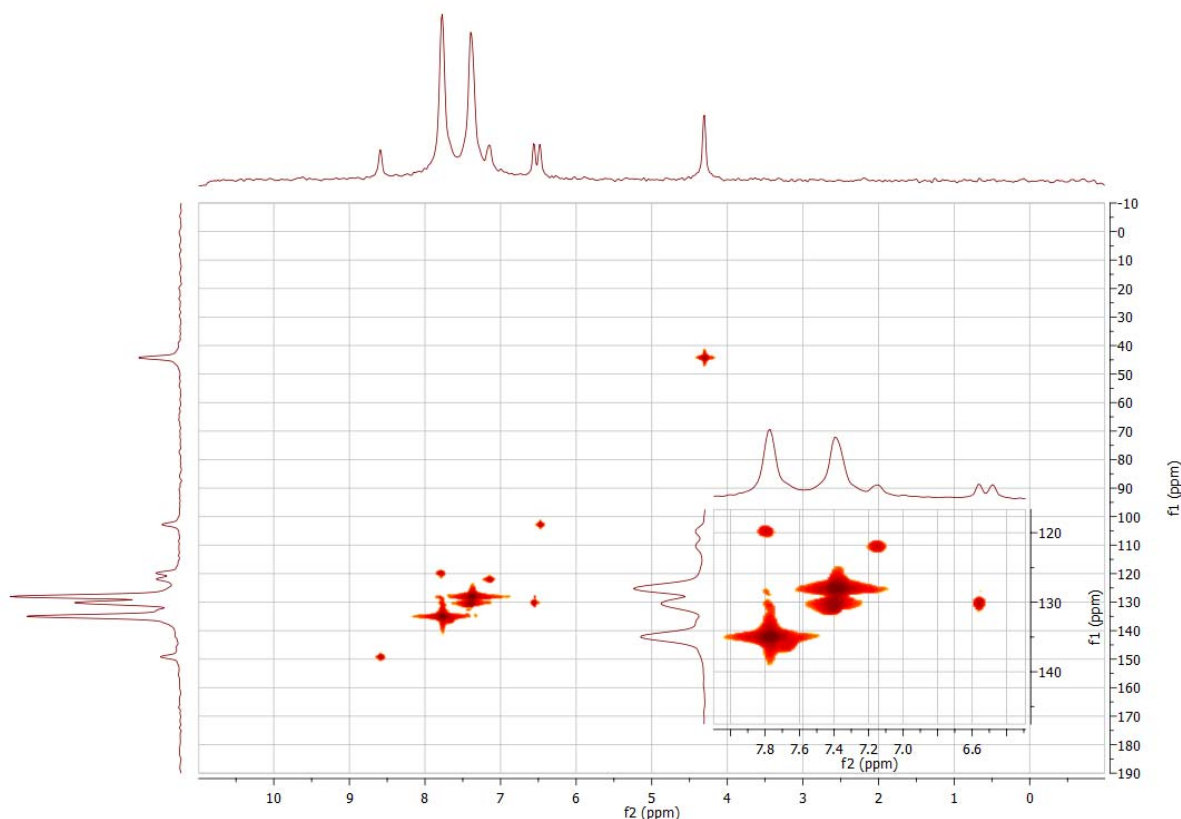


Abbildung 3.51: HMQC-NMR-Spektrum von **16**

Auch die erhaltenen elementaranalytischen Ergebnisse (Tab. 3.12) beweisen, dass die Synthese von **16** erfolgreich war und das Produkt in sehr hoher Reinheit isoliert werden konnte.

	C	H	N
Theoriewerte	64.26	4.28	7.75
Messwerte	64.08	4.40	7.86

Tabelle 3.13: Elementaranalyseergebnisse zu **16**

Mithilfe der Röntgenstrukturanalyse konnten charakteristische strukturelle Daten zu dem 16-VE-Komplex **16** erhalten werden. Die Kristalle gehören der triklinischen Raumgruppe $\bar{P}1$ an. Je Einheitszelle finden sich zwei voneinander unabhängige Moleküle, deren Bindungslängen und Bindungswinkel sich nur geringfügig voneinander unterscheiden. Abbildung 3.52 zeigt eines der beiden Moleküle. Auf die Darstellung sowie Diskussion charakteristischer Parameter der weiteren Einheit wird hier verzichtet, da sich beide Strukturen nicht nennenswert unterscheiden.

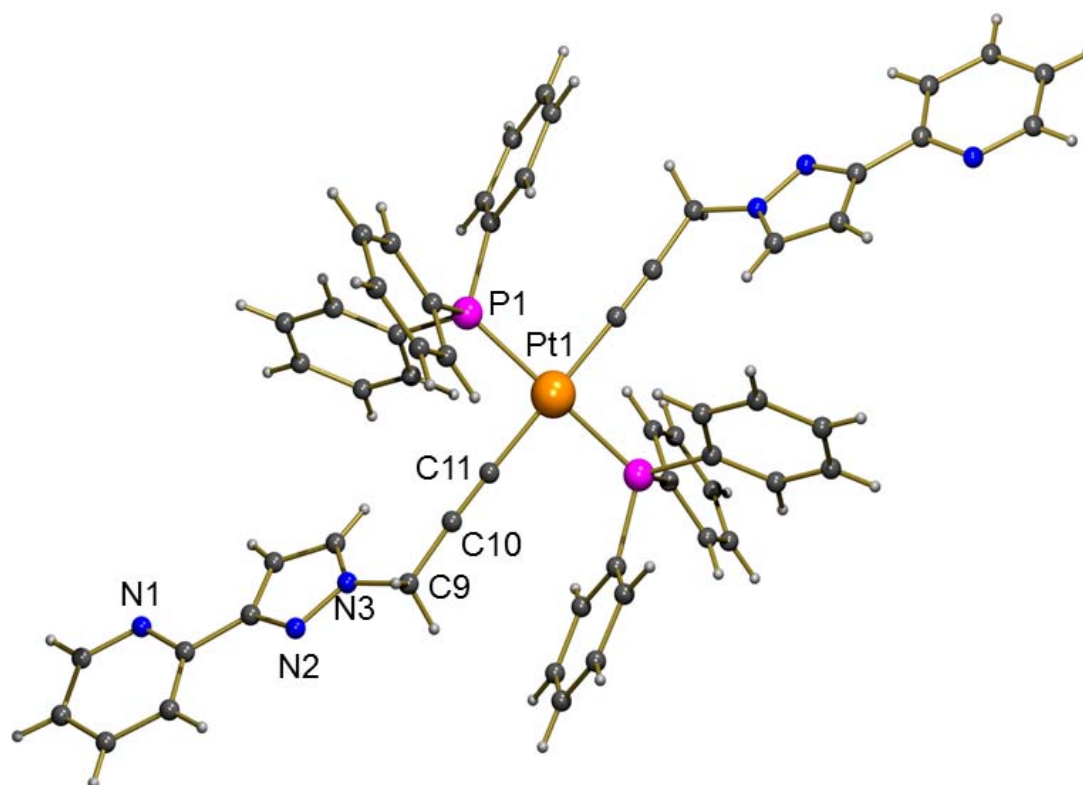


Abbildung 3.52: Röntgenstruktur von **16**

Die Bindungen von Platin zu Phosphor und zu dem Kohlenstoffatom C11 betragen 2.30 und 2.01 Å. Die Bindungslänge von C9 zu C10 ist mit 1.46 Å im Vergleich zu einer gewöhnlichen C-C-Einfachbindung, die meist einen Wert von 1.54 Å einnimmt, leicht verkürzt, was durch die unmittelbare Nähe zu der Dreifachbindung bedingt ist. Die Bindung von C10 zu C11 zeigt mit 1.20 Å die gewohnte Länge einer Alkynylbindung, die durch die Nähe zum Platin offensichtlich nicht merklich beeinflusst wird. Die Winkel von Phosphor über Platin zum zweiten Phosphoratom sowie der analoge Winkel zwischen den C-Atomen betragen genau 180.00°, jedoch weichen die Winkel von Phosphor über Platin zu Kohlenstoff mit je zweimal 88.72° und 91.28° leicht von einem rechten Winkel ab, wodurch die quadratische Planarität des Komplexes etwas verzerrt ist. Platin, C11 und C10 bilden einen Winkel von 178.2° aus, während der Winkel von C11, C10 und C9 mit 176.6° noch ein wenig weiter von 180° abweicht. Damit ist die Umgebung der Dreifachbindung nahezu linear, wie es aufgrund der sp-Hybridisierung beider Alkynyl-C-Atome zu erwarten ist.

3.5.2 Synthese von *cis*-[Pt(dppe)(L)₂] (**17**)

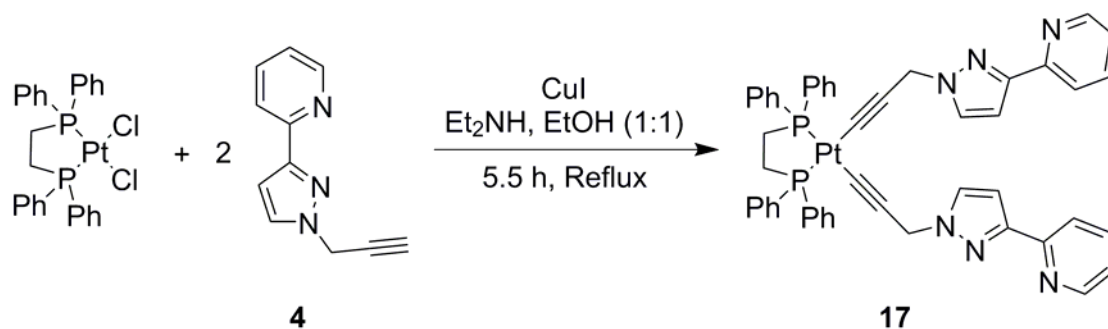


Abbildung 3.53: Synthese von *cis*-[Pt(dppe)(L)₂] (**17**)

Die Synthese von Verbindung **17** (Abb. 3.53) bedurfte mehrerer Versuche. Nachdem sich wie für **16** genau an Reaktionsbedingungen von Mohr^[81] gehalten wurde, jedoch nur wenig Umsatz beobachtet werden konnte, wurde die Reaktionszeit mehrfach variiert, was anfangs eine erhebliche Verbesserung darstellte. Eine Verdoppelung der Reaktionszeit brachte eine Ausbeute von 16 % ein, bei der dreifachen Reaktionszeit konnte sogar einen Anstieg der Ausbeute auf 49 % verzeichnet werden. Jedoch zeigten 5.5 h 54 %, also ein Anstieg von nur noch etwas über 5 %. Eine weitere Verlängerung des Refluxierens auf 6.8 h lieferte ebenfalls nur 54 % Produkt, sodass eine weitere Erhöhung der Reaktionszeit nicht mehr sinnvoll war. Alle anderen Reaktionsbedingungen wurden gleichgehalten. Das Produkt wurde in Form eines leicht beigefarbenen Feststoffs gewonnen. Nach einer Etherdiffusion aus Dichlormethan lag **17** in Form gelber nadelförmiger Kristalle vor^[86].

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.54) sind bei 2.36 und 2.40 zwei ineinanderfallende Triplets der CH₂-Gruppen des dppe-Rückgrats zu sehen, die mit 10.8 Hz die gleiche Kopplungskonstante besitzen. Die Methylengruppe zeigt bei 5.08 ppm wie erwartet statt dem üblichen Dublett nur noch ein Singulett. Die Signale des dem Stickstoffatom benachbarten Pyrazolylprotons und des Pyridinylprotons in 5-Position fallen in einem Singulett bei 7.12 ppm zusammen, das andere Pyrazolylproton weist ein Singulett bei 6.50 ppm auf. Das 4-Pyridinylproton liefert ein Triplett bei 7.63 ppm, das in 6-Position ein Singulett bei 8.56 ppm. Das Multipllett bei 7.80-7.86 ppm ist dem 3-Pyridinylproton sowie den *ortho*-Phenyl-H-Atomen zuzuordnen. Unter dem Mutlipllett von 7.38-7.47 ppm verbergen sich die *meta*- und *para*-Phenylprotonen.

3. Ergebnisse und Diskussion

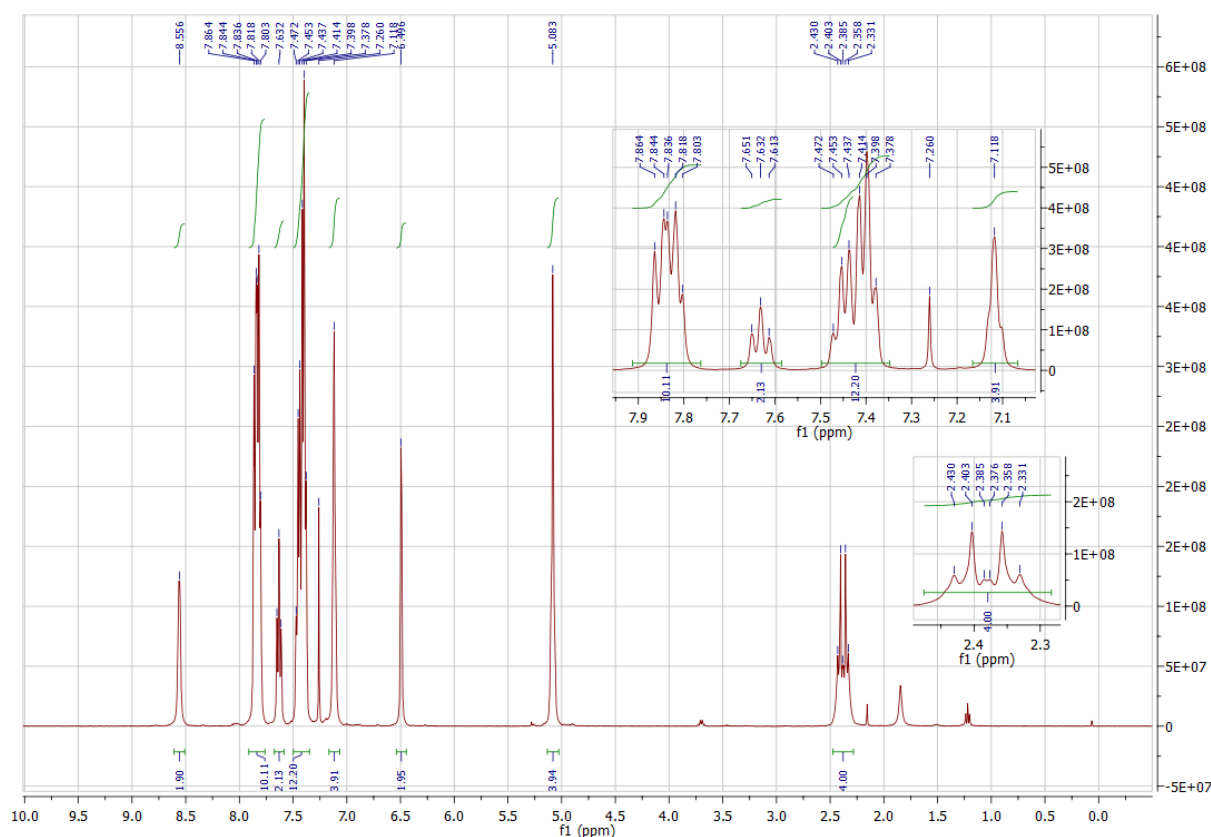


Abbildung 3.54: ^1H -NMR-Spektrum von **17**

Im Kohlenstoff-NMR-Spektrum (Abb. 3.55) ist das Rückgrat des dppe mit einem Signal bei 29.2 ppm zu erkennen, das aufgrund der Kopplung zum Phosphor in ein Dublett aufspaltet. Das Signal der CH_2 -Gruppe liegt nicht weit davon entfernt bei 44.8 ppm. Das an das Platin gebundene Alkynyl-C-Atom zeigt ein Dublett vom Dublett bei 100.3 ppm. Hierbei beträgt die Kopplung zum *trans*-ständigen Phosphor 143.4 Hz, während die zum *cis*-ständigen Phosphor aufgrund der Nähe mit 15.2 Hz einen wesentlich geringeren Wert aufweist. Der andere Alkynylkohlenstoff spaltet nur in ein einfaches Dublett bei 102.4 ppm auf. Zu sehen ist hierbei die *trans*-Kopplung mit einem Wert von 34.8 Hz. Eine weitere Aufspaltung bedingt durch die *cis*-Kopplung ist hier aufgrund der höheren Entfernung zum Phosphor und des daraus resultierenden sehr kleinen Betrages nicht mehr zu sehen. Die tertiären Pyrazolyl-C-Atome sind bei 130.4 ppm für das mit dem Stickstoff bindende und 103.4 ppm für seinen Nachbar zu sehen. Im Pyridinring liefern die beiden Kohlenstoffe *meta* zu dem Heteroatom zwei nahe beieinanderliegende Signale. So ist das in 3-Position bei 120.0 ppm und das in 5-Position bei 122.1 ppm zu sehen. Die *para*-Position zeigt sich bei 136.8 ppm, der tertiäre *ortho*-Kohlenstoff bei 149.0 ppm. Die tertiären Kohlenstoffatome der Heteroaromaten sind am weitesten tieffeldverschoben. So ist das des Pyrazolyls bei 150.8 ppm und das des Pyridins bei 152.5 ppm zu sehen. Mit Ausnahme des *para*-Triphenylphosphankohlenstoffatoms bei 131.7 ppm

3. Ergebnisse und Diskussion

zeigen alle anderen zu dieser Einheit gehörenden Signale eine Aufspaltung bedingt durch Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungen. Die *ortho*- und *meta*-C-Atome zeigen Multipletts bei 133.5-133.6 ppm und 129.1-129.2 ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom zeigt ein Triplet bei 128.6 ppm mit einer kleinen Kopplungskonstante von 12.07 Hz. In den Abbildungen 3.58 und 3.59 sind die zugehörigen 2D-NMR-Spektren zu sehen.

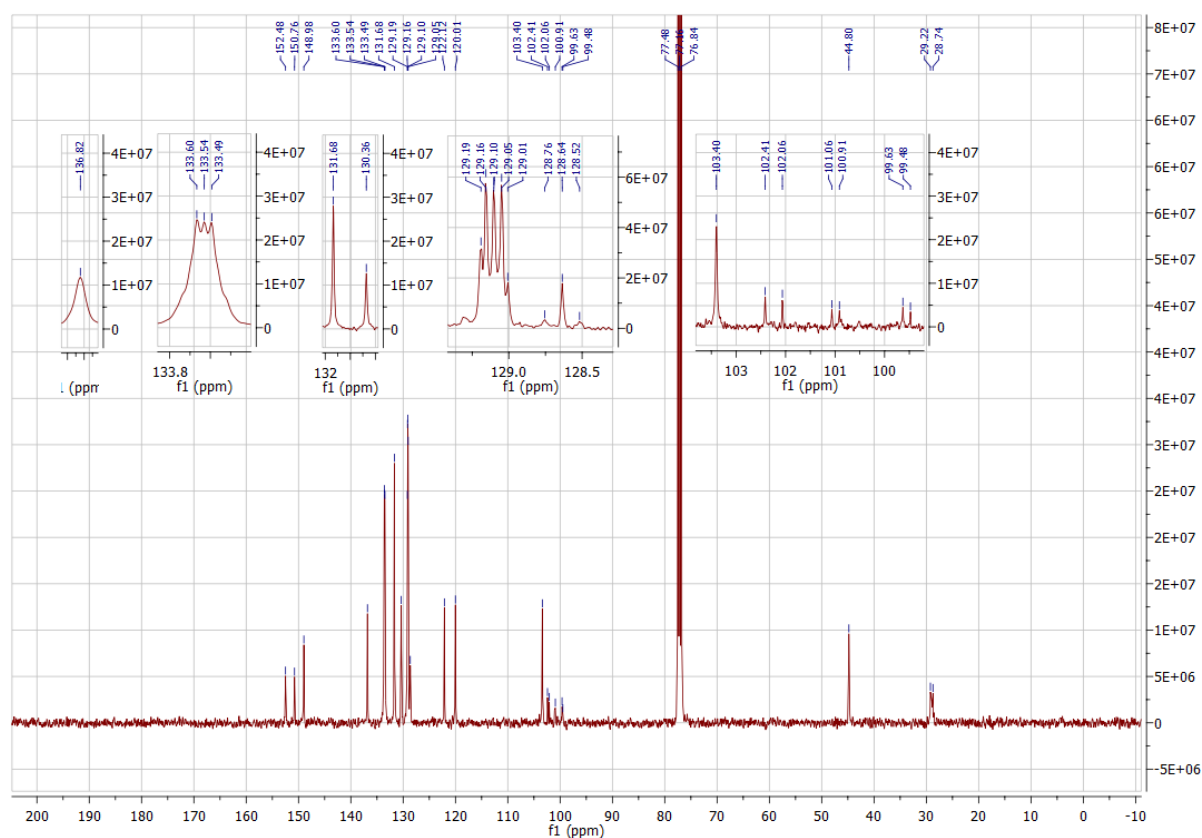


Abbildung 3.55: ^{13}C -NMR-Spektrum von **17**

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3.56) zeigt ein Signal der Phosphoratome bei 42.1 ppm. Zudem ist aufgrund der Platin-Phosphorkopplung ein Dublett zu sehen, dessen Kopplungskonstante bei 2313.1 Hz liegt. Damit liegt sie, einem *cis*-Komplex üblich, weit unter der von **16**.

Das IR-Spektrum (Abb. 3.57) zeigt bei 3153 und 3052 cm^{-1} Signale der aromatischen C-H-Valenzschwingungen. Bei 2910 cm^{-1} ist die CH_2 -Gruppe zu sehen. Die Alkynylbindung wird bei 2137 cm^{-1} , die aromatischen C-N-Bindungen bei 1588 cm^{-1} detektiert. Das Signal bei 1434 cm^{-1} ist den CH_2 -Deformationsschwingungen zuzuordnen. Bei 766 cm^{-1} ist ein Signal für die vier benachbarten C-H-Bindungen des Pyridins zu sehen.

3. Ergebnisse und Diskussion

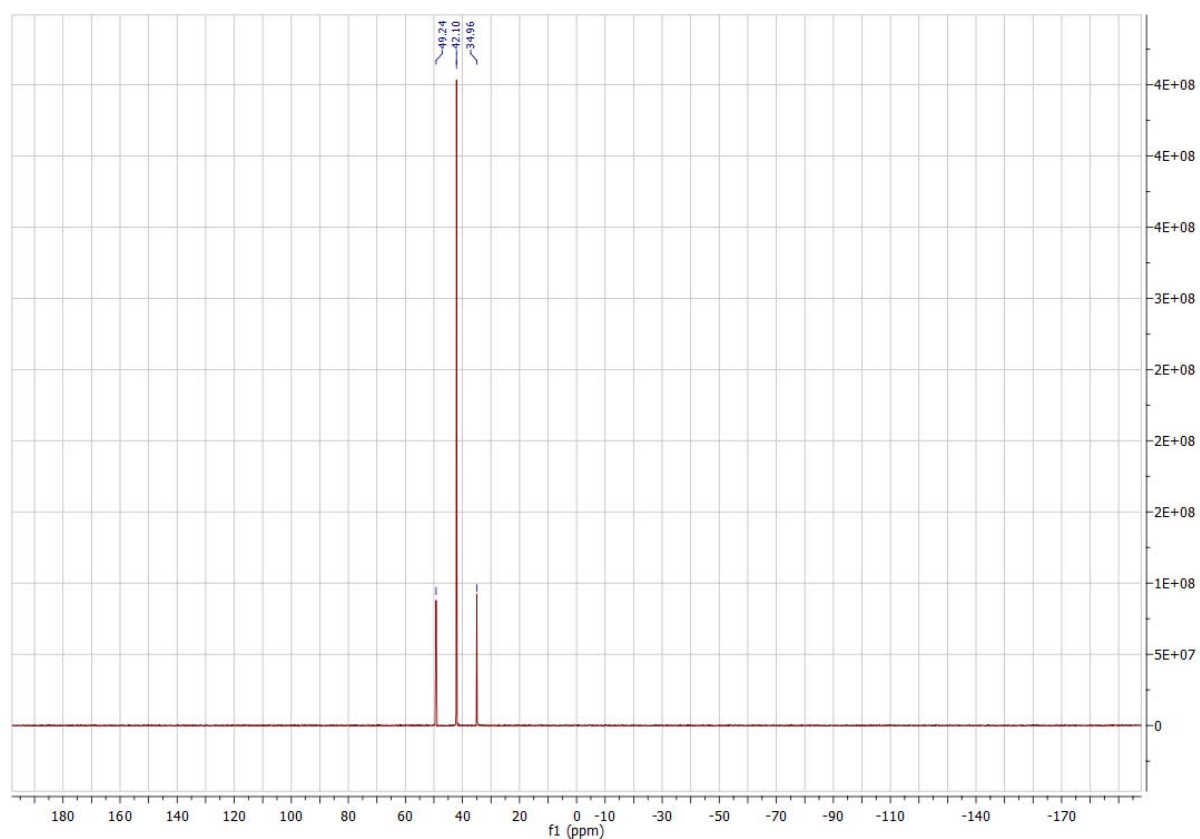


Abbildung 3.56: ^{31}P -NMR-Spektrum von **17**

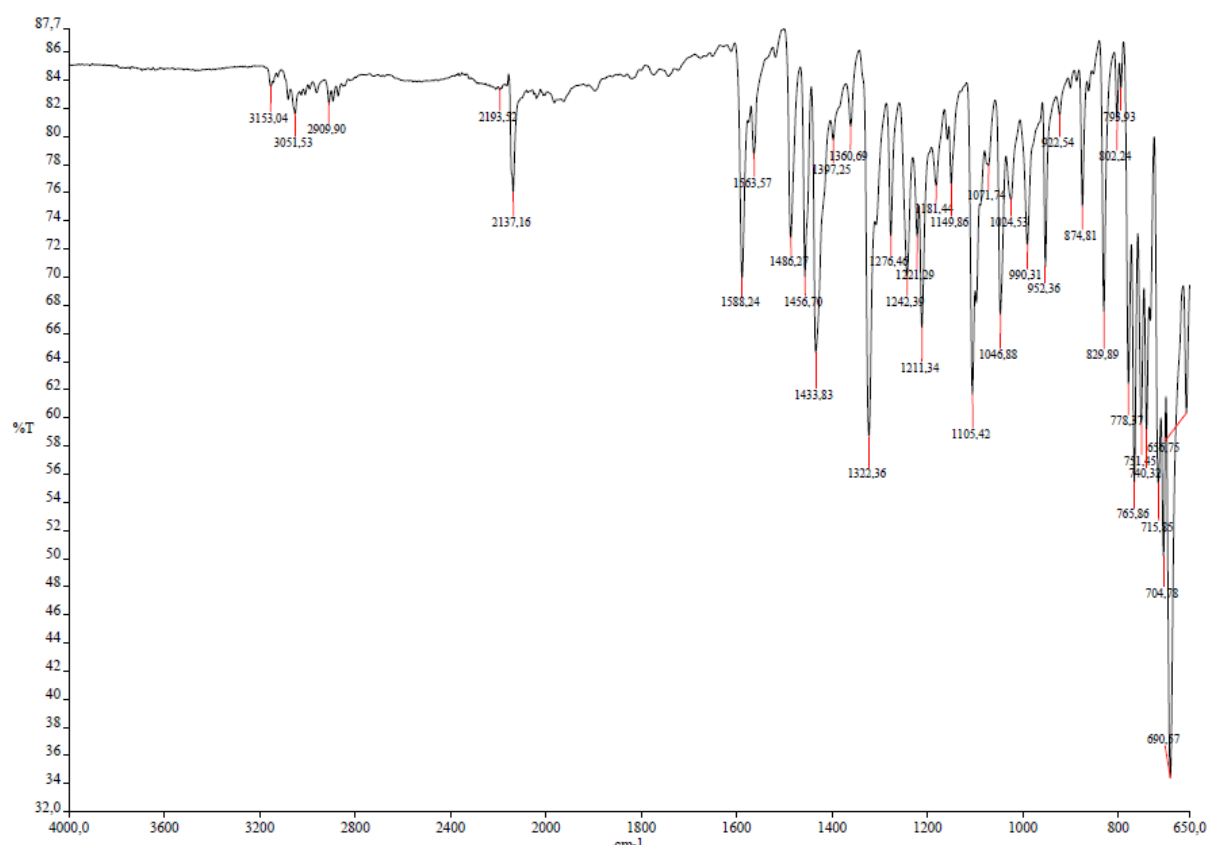


Abbildung 3.57: IR-Spektrum von **17**

3. Ergebnisse und Diskussion

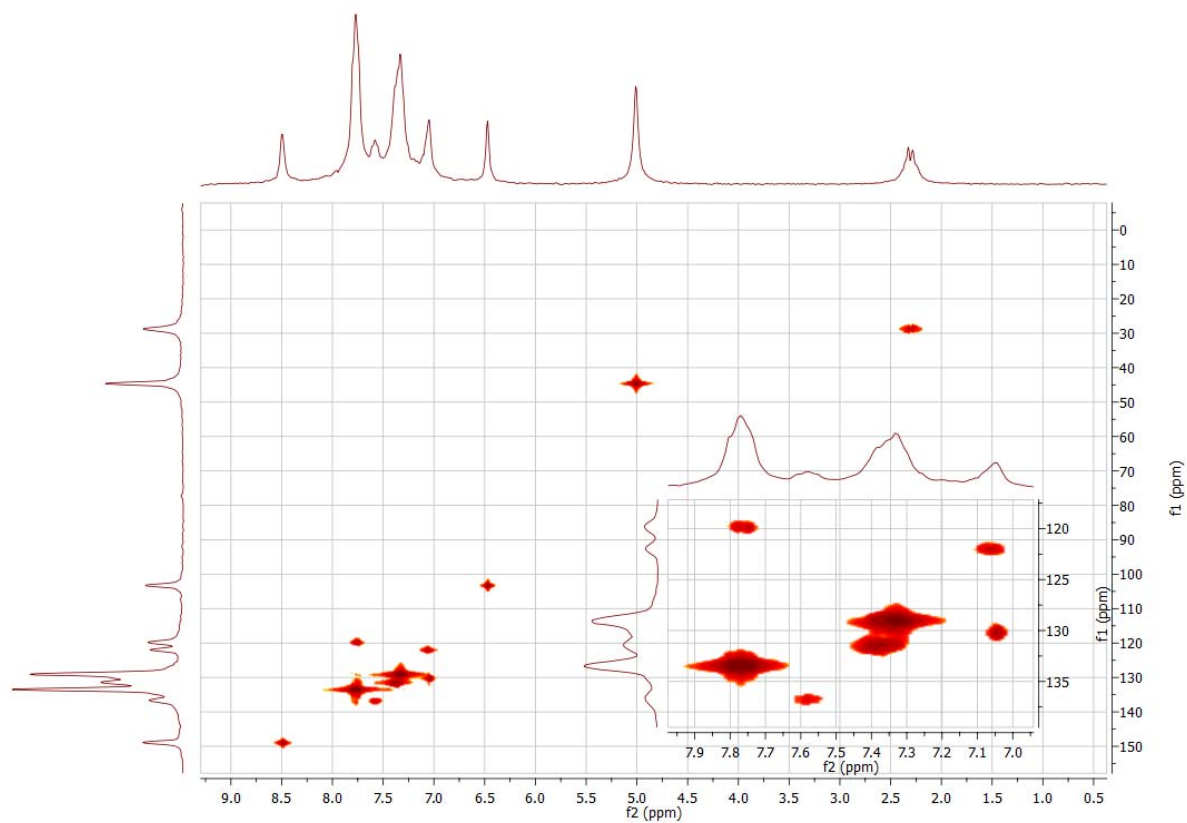


Abbildung 3.58: HH-Cosy-NMR-Spektrum von **17**

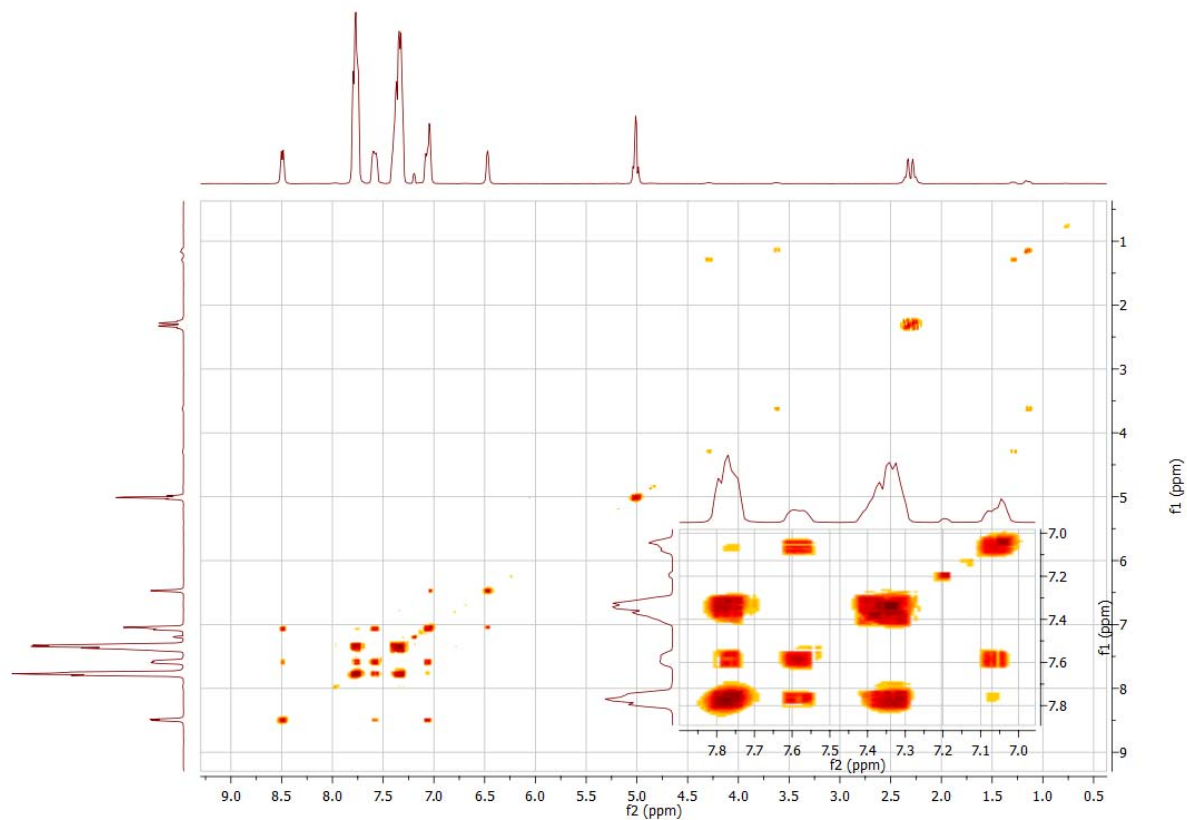


Abbildung 3.59: HMQC-NMR-Spektrum von **17**

3. Ergebnisse und Diskussion

Neben den erhaltenen Spektren belegen auch die Ergebnisse der Elementaranalyse (Tab. 3.13) die erfolgreiche Synthese des gewünschten Komplexes.

	C	H	N
Theoriewerte	60.02	4.21	8.77
Messwerte	59.97	4.40	8.86

Tabelle 3.14: Elementaranalyseergebnisse zu **17**

Der 16-VE-Komplex **17** kristallisiert im monoklinischen Kristallsystem Cc. Die Phosphor-Platin-Bindungen besitzen mit 2.27 Å (Pt-P1) und 2.29 Å (Pt-P2) unterschiedliche Länge und sind geringfügig kürzer als bei **16**. Andersherum verhält es sich bei den Kohlenstoff-Platin-Bindungen. Die Bindung Pt-C27 beträgt 2.03 Å, Pt-C38 2.02 Å. Sie sind also etwas länger als die Platin-Kohlenstoff-Bindungen in **16**. Diese Beobachtungen lassen sich darauf zurückführen, dass bei **17** die Phosphane einen *trans*-Einfluss auf die Alkinylliganden ausüben, während dies den Triphenylphosphanen bei **16** nicht möglich ist, da diese nur in *cis*-Stellung zu den Alkinylliganden stehen. Auch die beiden C-C-Dreifachbindungen zeigen leicht unterschiedliche Länge. Die Bindung C38-C39 besitzt mit 1.20 Å die übliche Länge einer Alkynylbindung, C27-C28 ist mit 1.18 Å geringfügig verkürzt. Die Bindungen der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome zu den CH₂-Gruppen sind mit C39-C40 = 1.47 Å und C28-C29 = 1.48 Å etwas länger als ihr Pendant in **16**. Die Winkel der Phosphoratome über Platin zu den *trans*-Kohlenstoffatomen liegen beide unter 180° und weisen unterschiedliche Beträge auf. Der Winkel P1-Pt-C27 beträgt 170.3°, der von P2-Pt-C38 173.9°. Von der Seite betrachtet, wie in Abbildung 3.60 gezeigt, neigen sich die beiden betrachteten Winkel in entgegengesetzte Richtung. Diese Neigungen der beiden Winkel finden ihre Ursache in den sterischen Wechselwirkungen zwischen den Phosphan- und Alkinylliganden. Auch die Winkel rund um die C-C-Dreifachbindungen liegen unterschiedlich stark unter 180°: Pt-C27-C28 = 172.6°, Pt-C38-C39 = 178.6°, C27-C28-C29 = 178.8° und C38-C39-C40 = 175.5°, womit auch hier, wie bei **16**, keine exakte Linearität vorliegt. Auch dieser Komplex ist, wie bei Pt(II)-Verbindungen üblich, quadratisch planar koordiniert. Jedoch ist er auch hier leicht verzerrt. So nimmt zwar der Winkel von Platin mit den daran gebundenen Kohlenstoffatomen mit 90.0° den erwarteten rechten Winkel ein, doch beträgt der gegenüberliegende Winkel der Phosphane mit Platin nur 85.4°. Ausgeglichen wird dies mit den erhöhten Beträgen der zwei anderen Winkel, genauer gesagt mit 91.2° für P1-Pt-C38 und 94.2° für P2-Pt-C27. Abbildung 3.61 zeigt die Röntgenstruktur der Elementarzelle von **17**.

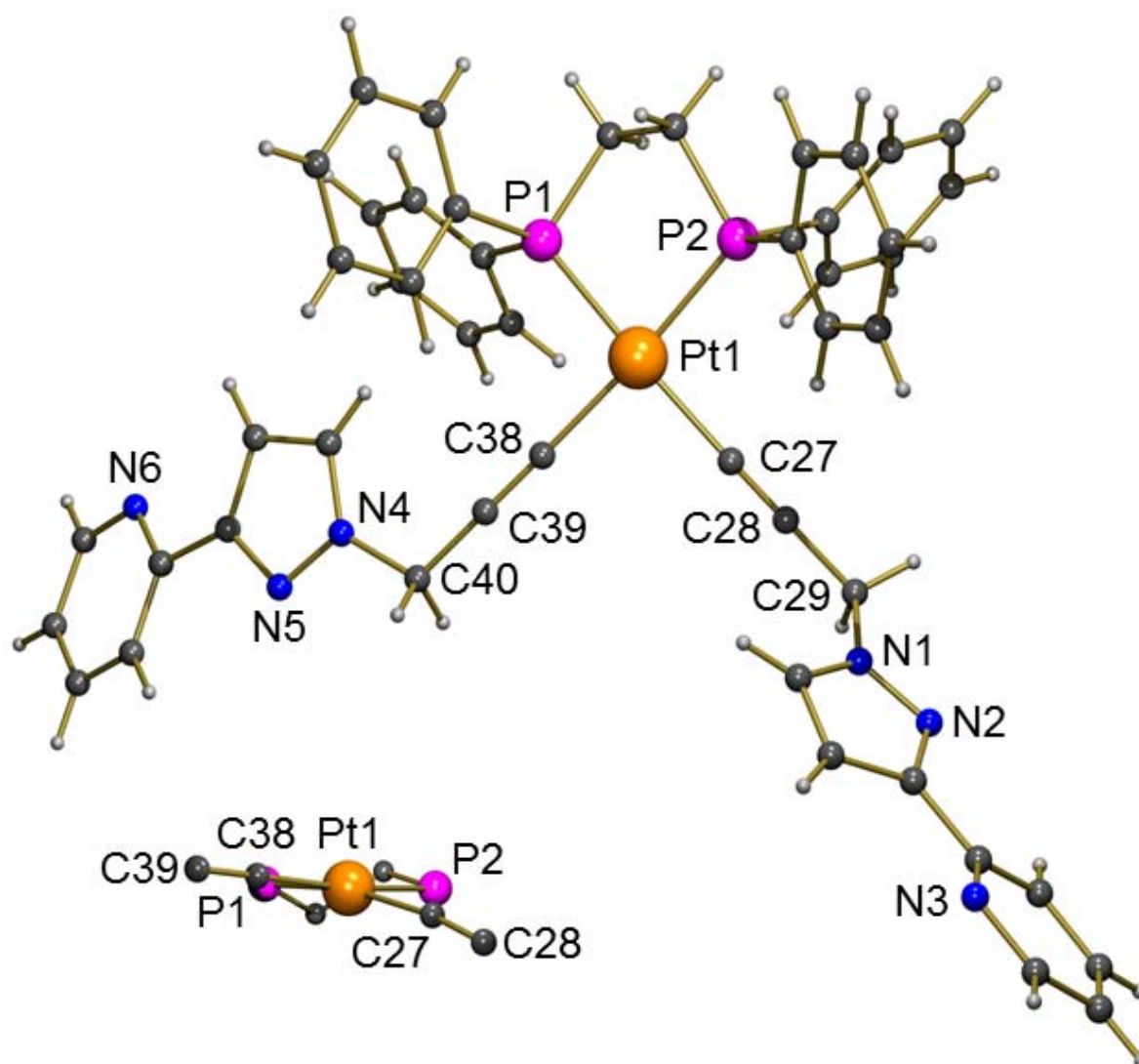


Abbildung 3.60: Röntgenstruktur von **17**, Molekül

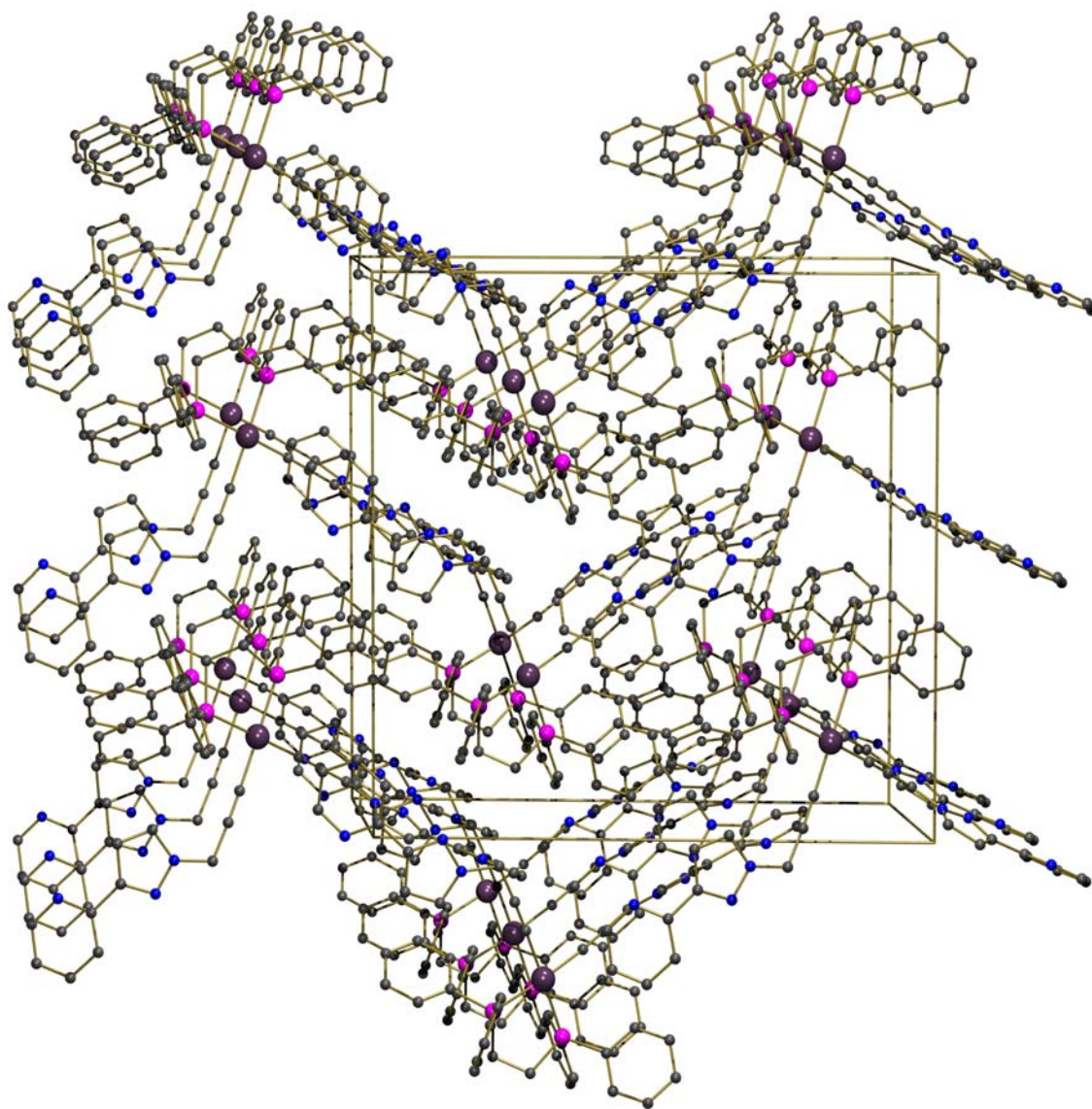


Abbildung 3.61: Röntgenstruktur von **17**, Elementarzelle

3.5.3 Synthese von *cis*-[Pt(COD)(L)₂] (**18**)

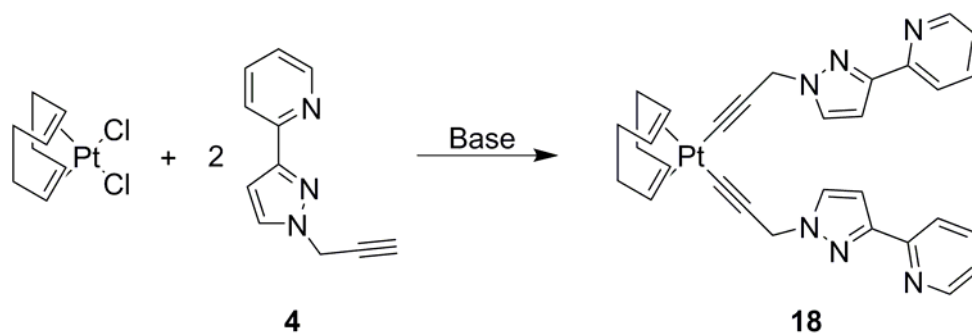


Abbildung 3.62: Synthese von *cis*-[Pt(COD)(L)₂] (**18**)

Der zweite *cis*-Dialkynylkomplex mit Platin sollte ein Cyclooctadienylrückgrat besitzen und ausgehend von dem Precursor *cis*-PtCl₂(COD) synthetisiert werden (Abb. 3.62). Für die Anbindung des Liganden **4** wurde zunächst nach der Vorschrift von Fornlés et al. gearbeitet, die den gleichen Precursor erfolgreich mit 3,3-Dimethylbut-1-in umgesetzt hatten^[107].

Der Precursor wurde in trockenem Ethanol suspendiert und eine Lösung aus 5.5 Äquivalenten Natrium in trockenem Ethanol hergestellt, zu der zwei Äquivalente Ligand (**4**) zugegeben wurde. Die Platinmischung wurde in einem Eisbad gekühlt und die dunkelrote Lösung mit Natriumethanolat und Ligand vorsichtig zugetropft, wodurch eine rotbraune Suspension entstand. Diese wurde anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich dunkelbraun verfärbte. Danach wurde das Lösungsmittel abgezogen und ein dunkelbrauner Feststoff blieb zurück. Dieser wurde mit Dichlormethan extrahiert. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels wurde der schwarze Feststoff in Hexan gerührt. Das Hexan blieb dabei farblos und klar, der Feststoff wirkte nach Abdekantieren des Lösungsmittels kristallin. Das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum lieferte Signale geringer Intensität, zu denen keine sinnvolle Zuordnung getroffen werden konnte.

Als Nächstes wurde versucht, die Platinverbindung mit je zwei Äquivalenten Ligand (**4**) und Triethylamin in trockenem THF umzusetzen. Es wurde 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen wurde die anfangs beigefarbene Suspension zunehmend rot. Nach Filtrieren wurden ein roter Feststoff und ein dunkelrotes Filtrat erhalten, das nach Entfernen des Lösungsmittels einen schwarzroten Feststoff zurückließ. Bei dem ersten Feststoff handelte es sich um den Platinprecursor, bei dem zweiten nur um den unumgesetzten Liganden **4** und Triethylamin.

3. Ergebnisse und Diskussion

Als Letztes wurde versucht, Verbindung **18** wie auch schon **16** und **17** nach der Vorschrift von Mohr^[81] zu synthetisieren. Also wurden der Platinprecursor und Verbindung **4** im Verhältnis 1:2.3 mit 0.12 Äquivalenten Kupfer(I)iodid in einem Gemisch aus Diethylamin und Ethanol (1:1) zusammengegeben und 1 h lang refluxiert. Es wurde dabei eine dunkelbraune Lösung mit schwarzem Feststoff erhalten. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass der Feststoff stark paramagnetisch ist, wie es bei d^8 -Konfiguration nur bei tetraedrischer Anordnung möglich wäre, wobei fraglich ist, ob daran koordiniertes Cyclooctadien zu einer solchen Anordnung führen könnte, obwohl Pt(II) im Allgemeinen nicht dazu neigt. Es wurde eine elementaranalytische Untersuchung vorgenommen, deren Ergebnisse in Tabelle 3.14 angegeben sind. Wie zu erkennen ist, weichen die Messwerte sehr stark von den für den gewünschten Komplex berechneten Werten ab. Auch unter Einberechnung eventuell vorhandener Reste an Base oder verwendeter Lösungsmittel sind diese Abweichungen nicht zu erklären. Dies lässt nur den Schluss zu, dass auch mit dieser Reaktionsführung die gewünschte Verbindung **18** nicht erhalten wurde.

	C	H	N
Theoriewerte	53.97	4.23	12.59
Messwerte	46.69	3.87	14.03

Tabelle 3.15: Elementaranalyseergebnisse zu **18**

3.5.4 Synthese von $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**19**)

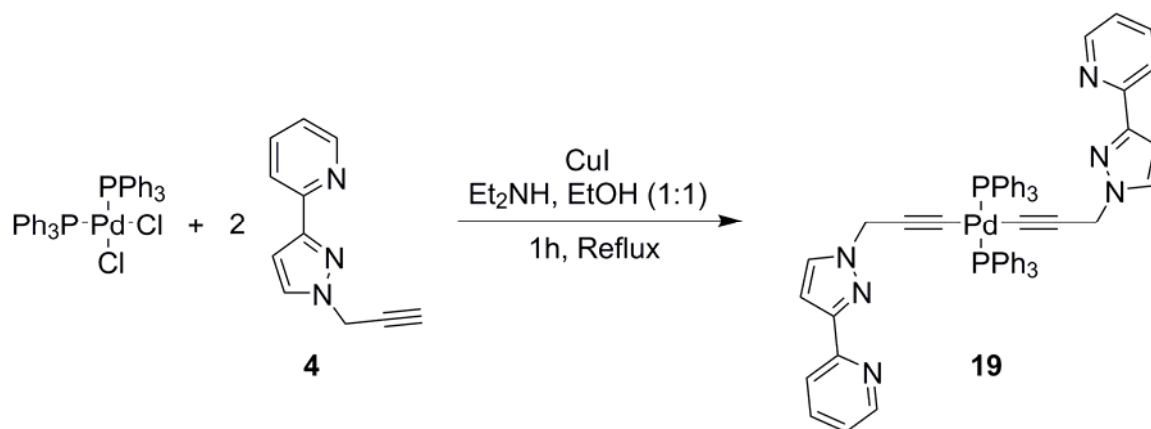


Abbildung 3.63: Synthese von $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**19**)

Nachdem die Synthese von Diacetylidkomplexen mit wenigstens zwei von drei Platinprecursoren gut funktionierte, wurde auch die Anbindung von **4** an Palladium getestet (Abb. 3.63). Hier wurde ebenfalls wieder nach der Vorschrift von Mohr^[81] gearbeitet, also in einem 1:2.3-Verhältnis von Precursor zu Ligand, mit einer kleinen Menge CuI als Katalysator in einem

3. Ergebnisse und Diskussion

1:1-Gemisch aus Diethylamin und Ethanol. Es wurde 1 h refluxiert, wobei gleich zu Anfang des Refluxierens ein Farbumschlag der Suspension von orange zu dunkelrot beobachtet werden konnte. In der Siedehitze löste sich der Feststoff zunehmend, bis nur noch eine klare Lösung vorlag. Nach Ende des Refluxierens wurde das Lösungsmittel entfernt und ein dunkelroter, halbfester Rückstand erhalten. Dieser wurde in Dichlormethan und Wasser aufgenommen und die Phasen getrennt. Aus der organischen Phase wurde ein orangefarbenes Pulver erhalten, dessen ^1H -NMR-Spektrum nur Signale im aromatischen Bereich zeigte. Es handelte sich somit um unumgesetzten Palladiumprecursor. Somit konnte Verbindung **19** nicht erfolgreich hergestellt werden.

3.6 Dreikernige Dialkynylkomplexe

3.6.1 Synthese von $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{LRu}(\text{Cym})\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ (**20**)

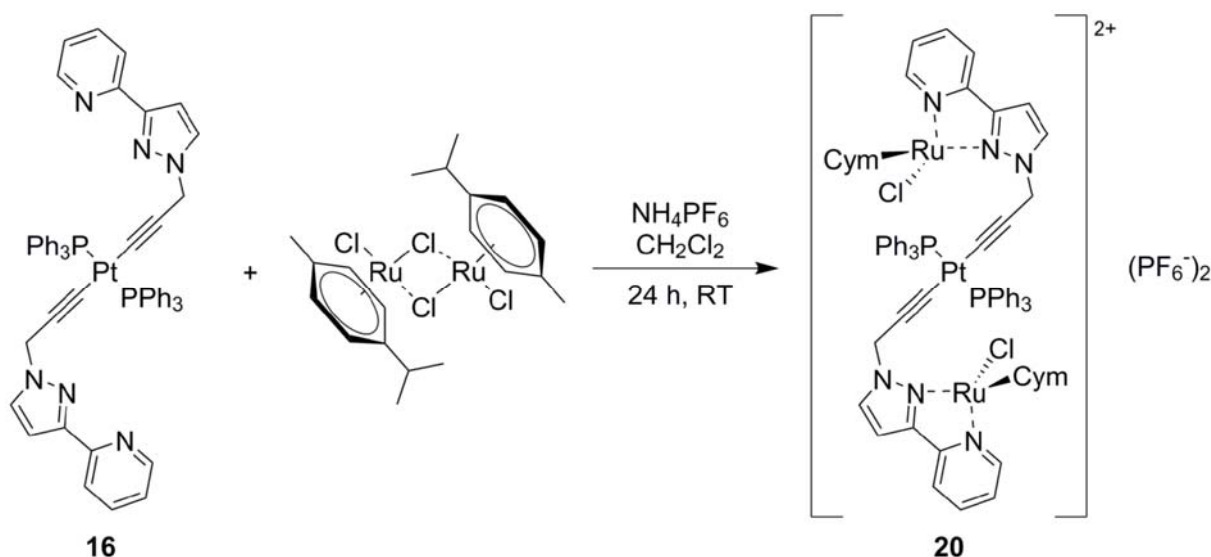


Abbildung 3.64: Synthese von $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{LRu}(\text{Cym})\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ (**20**)

Der Versuch, Ruthenium an die chelatisierenden Stickstoffatome von Verbindung **16** zu koordinieren (Abb. 3.64) gelang auf Anhieb^[86]. Dazu wurden **16** und Di- μ -chloridobis[(p-cymen)chloridoruthenium] in äquimolarer Menge mit einem zehnfachen Überschuss in trockenem Dichlormethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entstand eine rote Lösung mit gelbem Feststoff. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Ethanol und Ether gewaschen. Das Produkt wurde in Form eines gelben Pulvers erhalten mit Ausbeuten von bis zu 58 %. Verbindung **20** wurde ebenfalls erfolgreich mit Methanol als Lösungsmittel synthetisiert, die Ausbeute betrug 33 %.

3. Ergebnisse und Diskussion

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.65) zeigen die CH_3 -Gruppen des Isopropyls zwei Dubletts bei 0.73 und 0.78 ppm. Das tertiäre H-Atom der Isopropylgruppe ist mit einem Multiplett bei 2.25 ppm zu sehen. Die direkt am Cymenring befindliche CH_3 -Gruppe zeigt ein Dublett bei 2.11 ppm. Die CH_2 -Gruppe weist aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Anordnung der Protonen zwei verschiedene Dubletts auf, an deren Dacheffekt zueinander ihre gegenseitige Kopplung zu erkennen ist. Diese Dubletts befinden sich bei 4.52 und 4.73 ppm. Die aromatischen H-Atome des Cymens zeigen vier verschiedene Signale, für die eine genauere Zuordnung mit den gegebenen Daten nicht möglich ist. Bei diesen Signalen handelt es sich um ein Dublett bei 5.58 ppm, ein Dublett vom Dublett bei 5.84 ppm, ein Triplett bei 6.03 ppm und ein Dublett bei 6.12 ppm. Auch die Pyrazolylprotonen zeigen je zwei unterschiedliche Verschiebungen. Eines der nicht zum Stickstoff benachbarten Pyrazolylprotonen zeigt ein Dublett bei 6.75 ppm, das Dublett seines Nachbarn liegt dazu ein wenig hochfeldverschoben bei 6.72 ppm. Die Dubletts der beiden Pendants fallen bei 6.97 ppm so sehr zusammen, dass sie nicht getrennt betrachtbar und nur ungenau auswertbar sind. Das Multiplett bei 7.55-7.61 ppm umfasst die *meta*- und *para*-Protonen der Triphenylphosphaneinheiten sowie das 5-Pyridinylproton. Das weitere Multiplett bei 7.74-7.75 ppm ist den *ortho*-Wasserstoffatomen der Triphenylphosphane zuzuordnen. Das letzte Multiplett, das sich von 8.13-8.19 ppm erstreckt, zeigt die 3- und 4-Pyridinylprotonen an. Das Pyridinylproton in 6-Position ist an dem Dublett bei 9.31 ppm zu erkennen.

Das Kohlenstoff-NMR-Spektrum (Abb. 3.66) zeigt bei 18.7 ppm die an den Cymenring gebundene CH_3 -Gruppe an. Die CH_3 -Gruppen des Isopropyls zeigen auch in diesem Spektrum zwei unterschiedliche Signale, welche bei 21.5 und 21.7 ppm liegen. Das tertiäre Isopropyl-C-Atom findet sich bei 30.2 ppm. Die Methylengruppe des Alkynylliganden liegt bei 45.4 ppm. Für die tertiären aromatischen Kohlenstoffatome des Cymens sind zwei Signale geringer Intensität bei 80.4 und 83.3 ppm zu sehen. Auch die Signale der Dreifachbindung bei 100.6 ppm und 107.9 ppm besitzen nur eine sehr geringe Intensität. Dabei ist dasjenige bei tieferem Feld dem an Platin gebundenen Kohlenstoff zuzuordnen. Das 4-ständige Pyrazolyl-C-Atom weist ein Signal bei 104.7 ppm auf, das 5-ständige 135.3 bei ppm. Das 3-Pyridinylkohlenstoffatom liegt bei 122.1 ppm, das in 5-Position bei 125.5 ppm. Für die *para*-Stellung zum Stickstoff ist ein Signal bei 140.1 ppm zu sehen. Die C-Atome *ortho* zum Stickstoffatom zeigen Signale bei 155.6 ppm für das tertiäre und bei 150.1 ppm für das quartäre. Das 3-Pyrazolylkohlenstoffatom ist bei 149.8 ppm zu sehen. Die Phenyl-C-Atome in *ortho*-Stellung zeigen ein Signal bei 134.6 ppm, während *meta* bei 128.5 ppm und *para* bei 131.3 ppm zu sehen sind. Die drei Sig-

3. Ergebnisse und Diskussion

nale bei 130.1, 130.4 und 130.6 ppm gehören zu den quartären Kohlenstoffen des Cymens und der Triphenylphosphaneinheiten, wobei die Zuteilung nicht genauer getroffen werden kann. Die Zuordnung wurde mit Hilfe eines HH-Cosy- und eines HMQC-NMR-Spektrums getroffen. Diese sind in den Abbildungen 3.69 und 3.70 zu sehen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3.67) zeigt ein Signal bei 18.1 ppm, dessen Pt-Kopplung 2601 Hz beträgt.

Das IR-Spektrum (Abb. 3.68) zeigt bei 3136 cm^{-1} die aromatischen C-H-Bindungen, bei 2967 cm^{-1} die der CH_2 -Gruppe. Die C-C-Dreifachbindung ist bei 2131 cm^{-1} zu sehen. Das Signal bei 1616 cm^{-1} ist den aromatischen C-N-Bindungen zuzuordnen. Bei 1437 cm^{-1} zeigen sich CH_2 -Deformationsschwingungen.

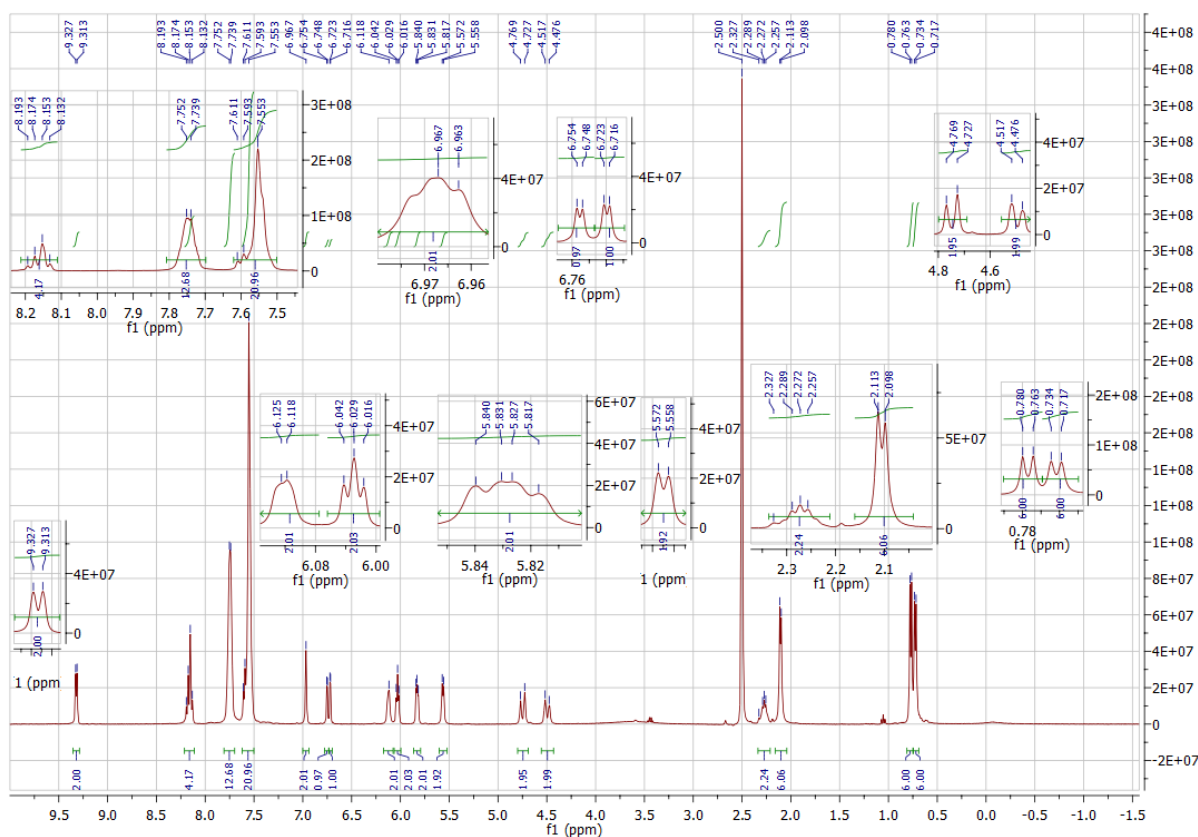


Abbildung 3.65: ^1H -NMR-Spektrum von **20**

3. Ergebnisse und Diskussion

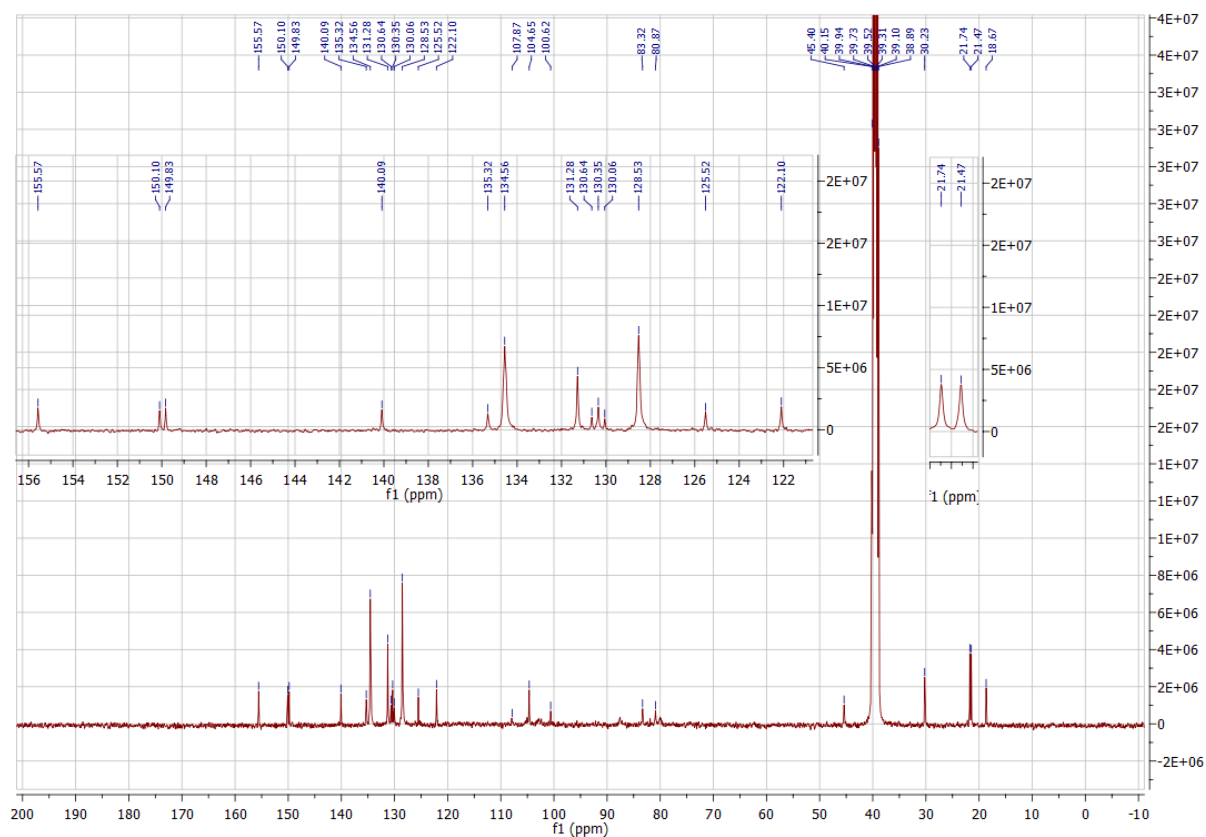


Abbildung 3.66: ¹³C-NMR-Spektrum von **20**

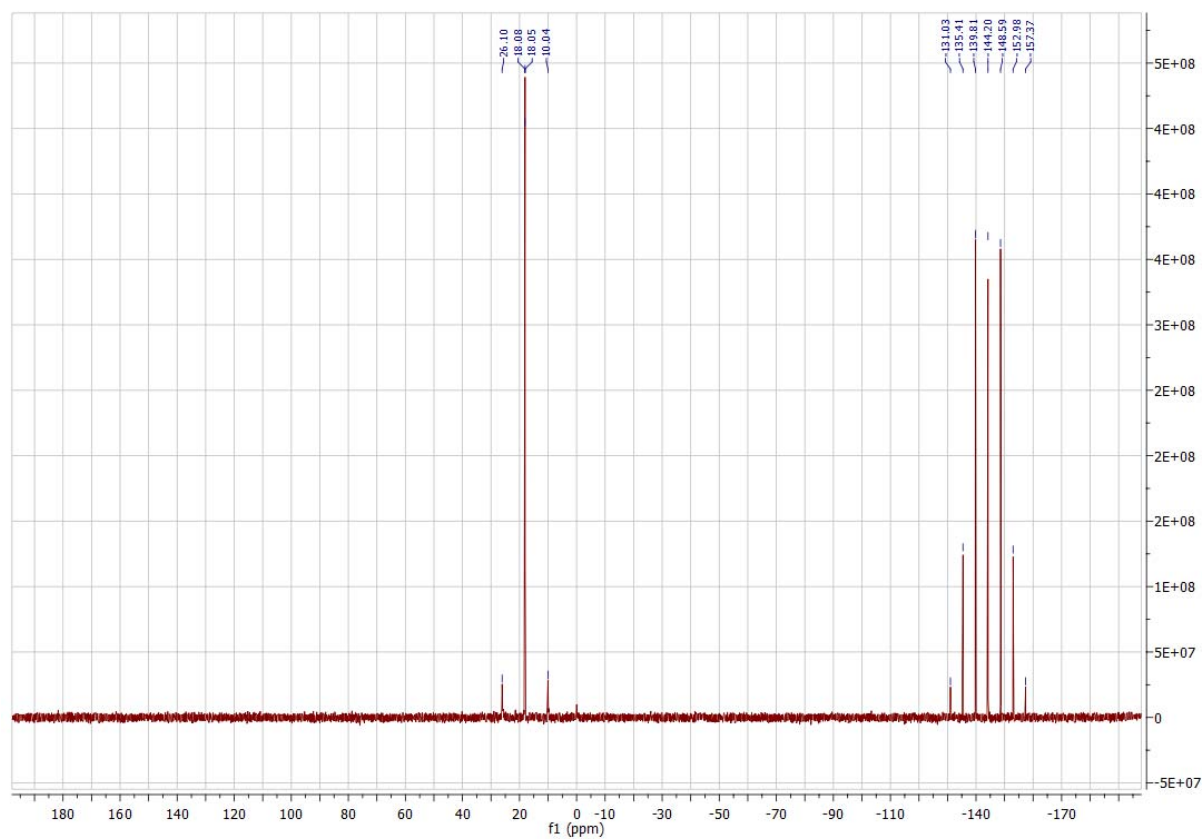


Abbildung 3.67: ³¹P-NMR-Spektrum von **20**

3. Ergebnisse und Diskussion

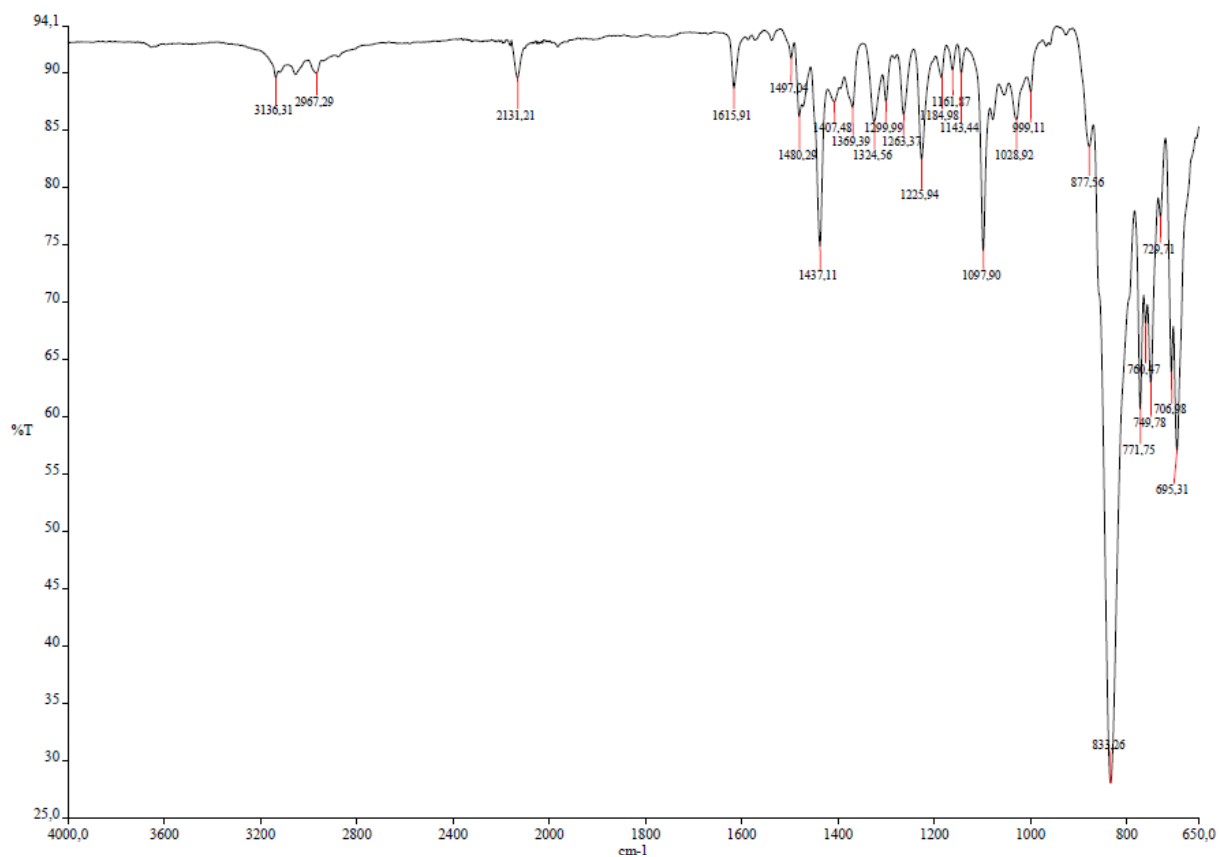


Abbildung 3.68: IR-Spektrum von **20**

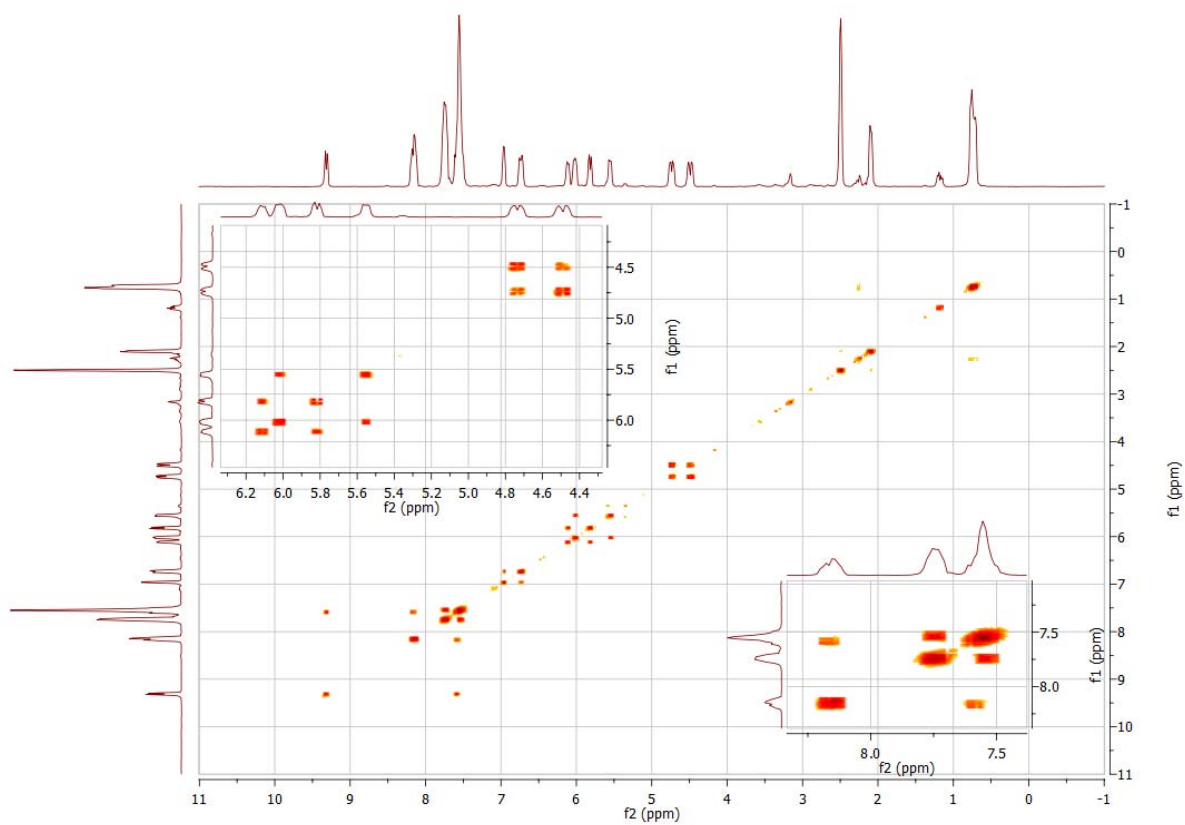


Abbildung 3.69: HH-Cosy-NMR-Spektrum von **20**

3. Ergebnisse und Diskussion

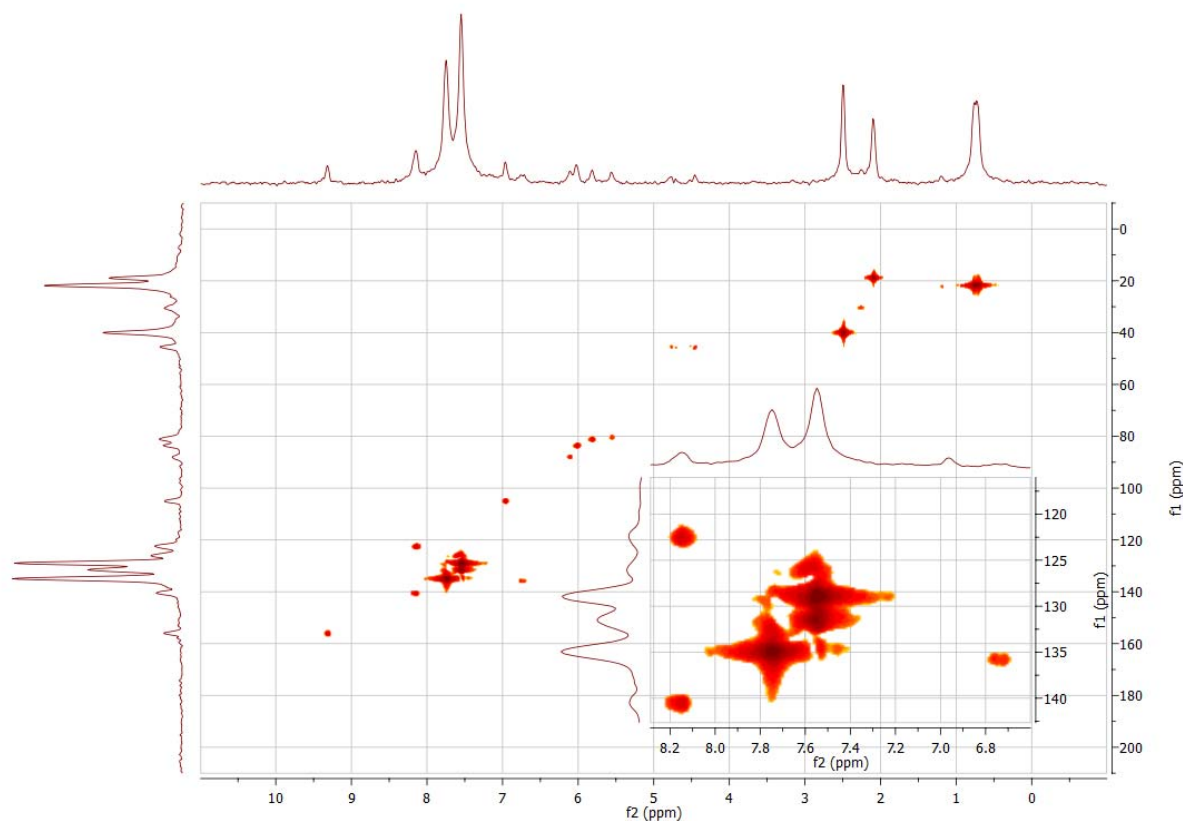


Abbildung 3.70: HMOC-NMR-Spektrum von **20**

Die erhaltenen Messwerte der Elementaranalyse (Tabelle 3.15) weichen im Falle von Stickstoff und Wasserstoff leicht ab. Im Fall von Kohlenstoff beträgt die Abweichung jedoch 0.81 %. Unter Einbeziehung der verwendeten Lösungsmittel ergeben sich für Anwesenheit von 0.45 Äquivalenten Dichlormethan und 0.15 Äquivalenten Ether die in der dritten Zeile der Tabelle 3.10 angegebenen berechneten Werte. Diese stimmen mit den gemessenen Werten zwar nicht ganz überein, liegen jedoch innerhalb der Fehlertoleranz von 0.50 %. Es ist also anhand dieser Rechnung und der erhaltenen Spektren davon auszugehen, dass die Verbindung **20** erhalten wurde, zum Zeitpunkt der Messung der Elementaranalyse jedoch noch leicht mit den verwendeten Lösungsmitteln verunreinigt war.

	C	H	N
Theoriewerte	48.91	3.89	4.39
Messwerte	48.10	4.05	4.44
20, DCM, Et₂O	48.24	3.90	4.29

Tabelle 3.16: Elementaranalyseergebnisse zu **20**

3. Ergebnisse und Diskussion

Auch ein Elektrosprayionisations-Massenspektrum (ESI-MS) des erhaltenen Pulvers wurde aufgenommen. Abbildung 3.71 zeigt das Gesamtspektrum sowie das gemessene und auch simulierte Isotopenmuster. Der Vergleich zwischen Messung und Simulation zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, was zeigt, dass der dreikernige Komplex **20** erfolgreich synthetisiert werden konnte.

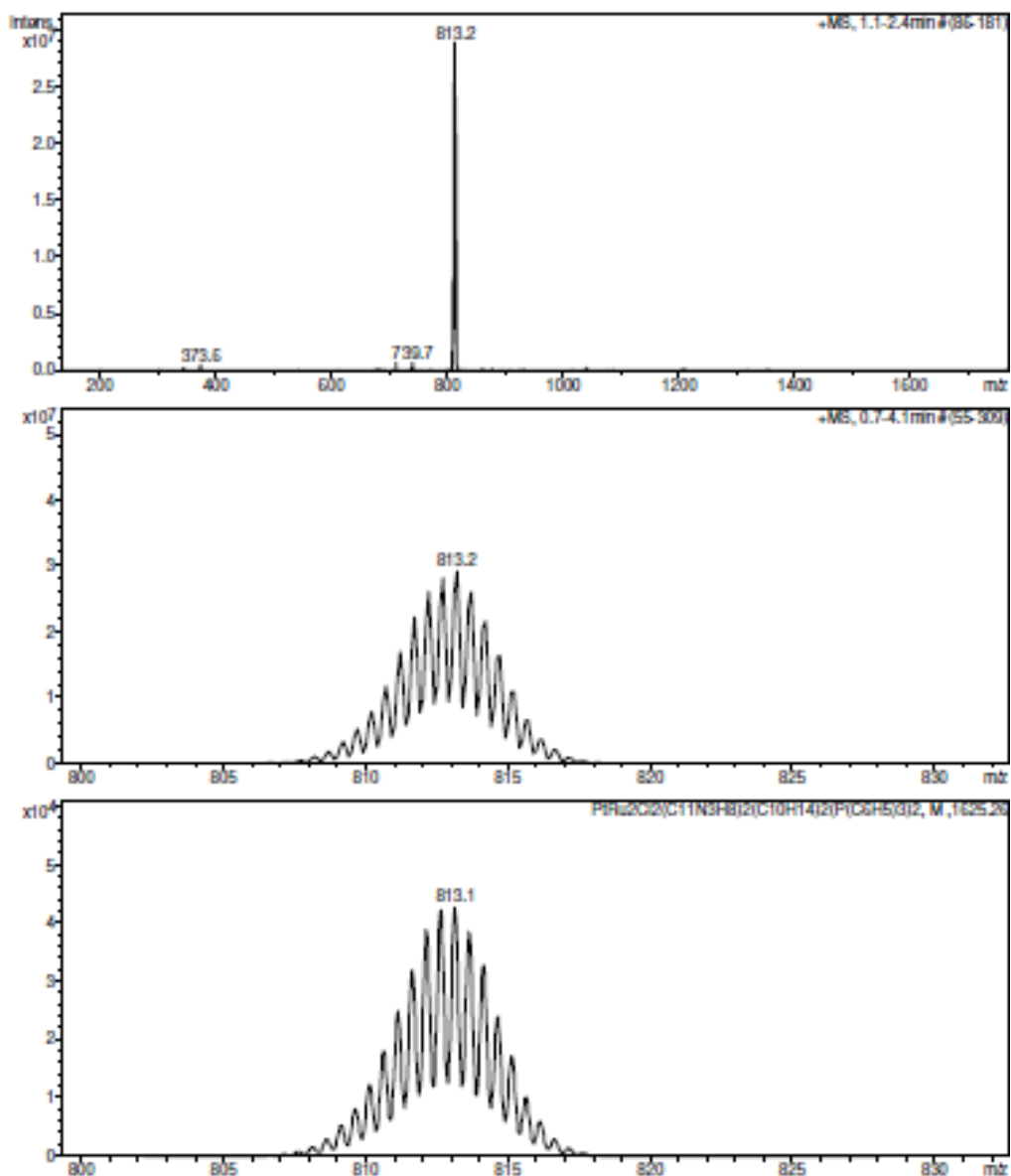
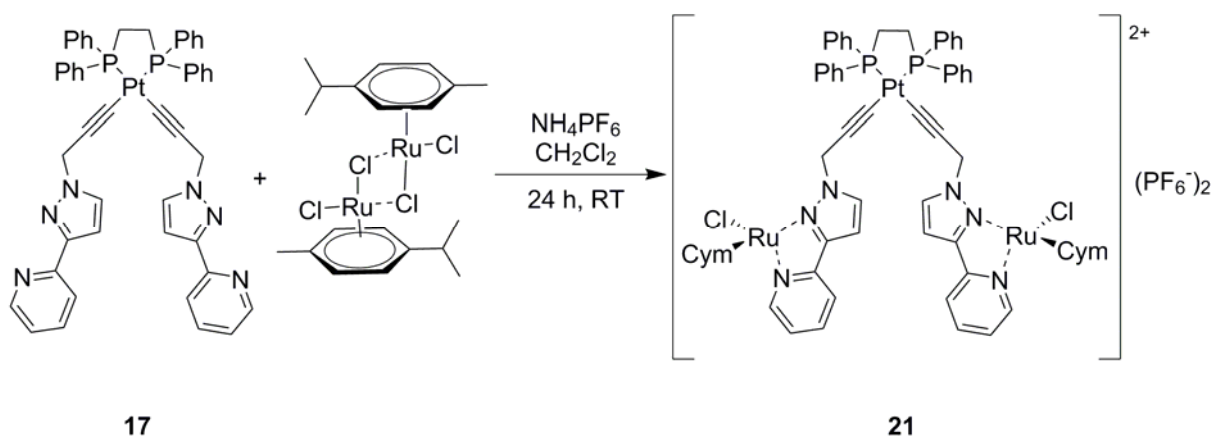


Abbildung 3.71: ESI-MS-Spektrum von **20** (oben) mit Vergrößerung des Isotopenmusters (mitte) und Simulation des Isotopenmusters der Verbindung (unten)

3.6.2 Synthese von *cis*-[Pt(dppe)(LRu(Cym)Cl)₂]²⁺(PF₆⁻)₂ (**21**)Abbildung 3.72: Synthese von *cis*-[Pt(dppe)(LRu(Cym)Cl)₂]²⁺(PF₆⁻)₂ (**21**)

Die Synthese von Verbindung **21** (Abb. 3.72) gelang nicht so einfach wie die ihres Triphenylphosphananalogons **20**. Zunächst wurde wie für **20** eine äquimolare Menge Rutheniumverbindung zu dem Platindiacetylid zugegeben sowie ein zehnfacher Überschuss an Ammoniumhexafluorophosphat. Es wurde 24 h bei Raumtemperatur in trockenem Dichlormethan gerührt. Die entstandene dunkelbraune Suspension wurde filtriert und bei dem Filtrat das Lösungsmittel entfernt, woraufhin ein brauner Feststoff zurückblieb. Dieser wurde in THF aufgenommen, wobei sich nicht alles löste. Ein sehr zähflüssiges schwarzes Öl wurde nach Abdekantieren des grünverfärbten THFs erhalten. Beide Fraktionen wurden NMR-spektroskopisch untersucht und zeigten sowohl im Protonen- als auch im Phosphor-NMR-Spektrum (Abbildungen 3.73 und 3.74) viele Signale, die auf mehrere verschiedene Verbindungen hindeuteten. Bemerkenswert ist, dass bei beiden das Signal des 6-Pyridinylprotons von 8.5 ppm zu ca. 9.4 ppm hin verschoben ist, was ein Hinweis darauf ist, dass das Edukt **17** zumindest zum Teil zu dem gewünschten Zielkomplex umgesetzt worden war^[86].

3. Ergebnisse und Diskussion

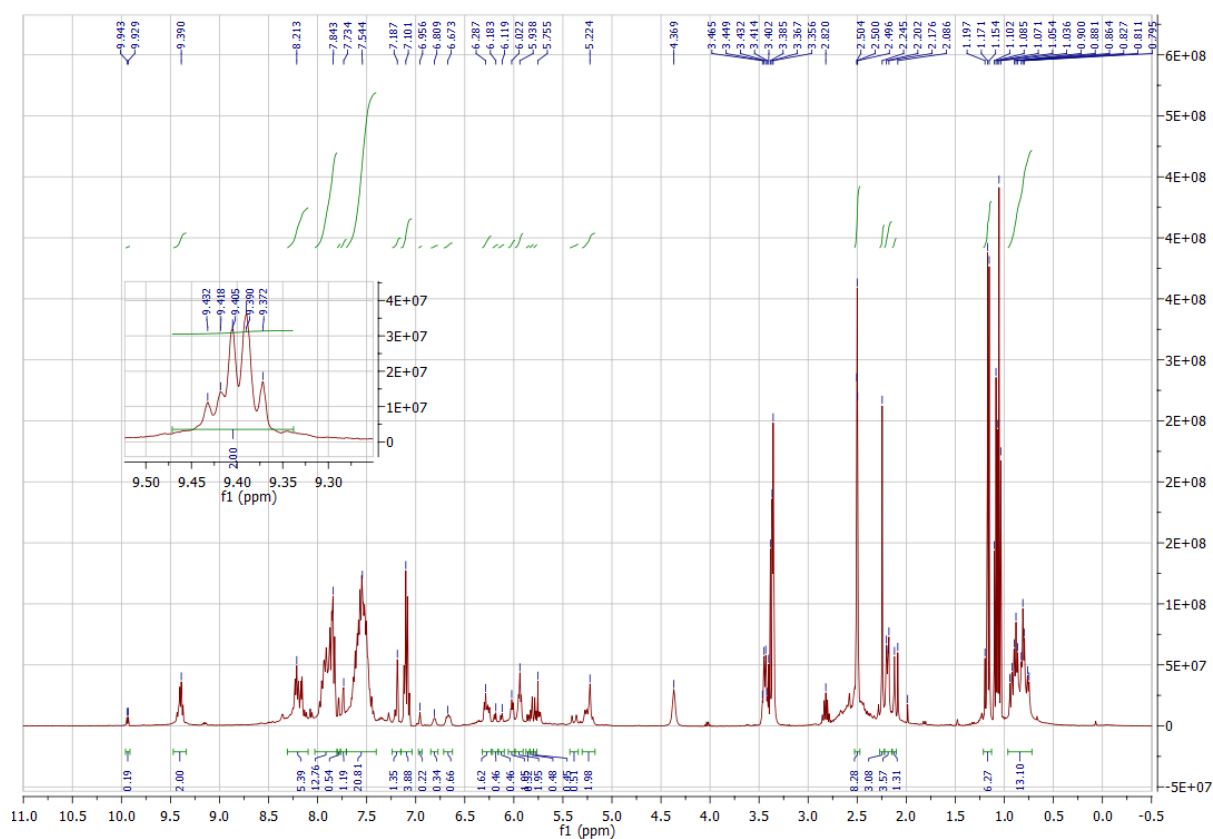


Abbildung 3.73: ¹H-NMR-Spektrum von **21**

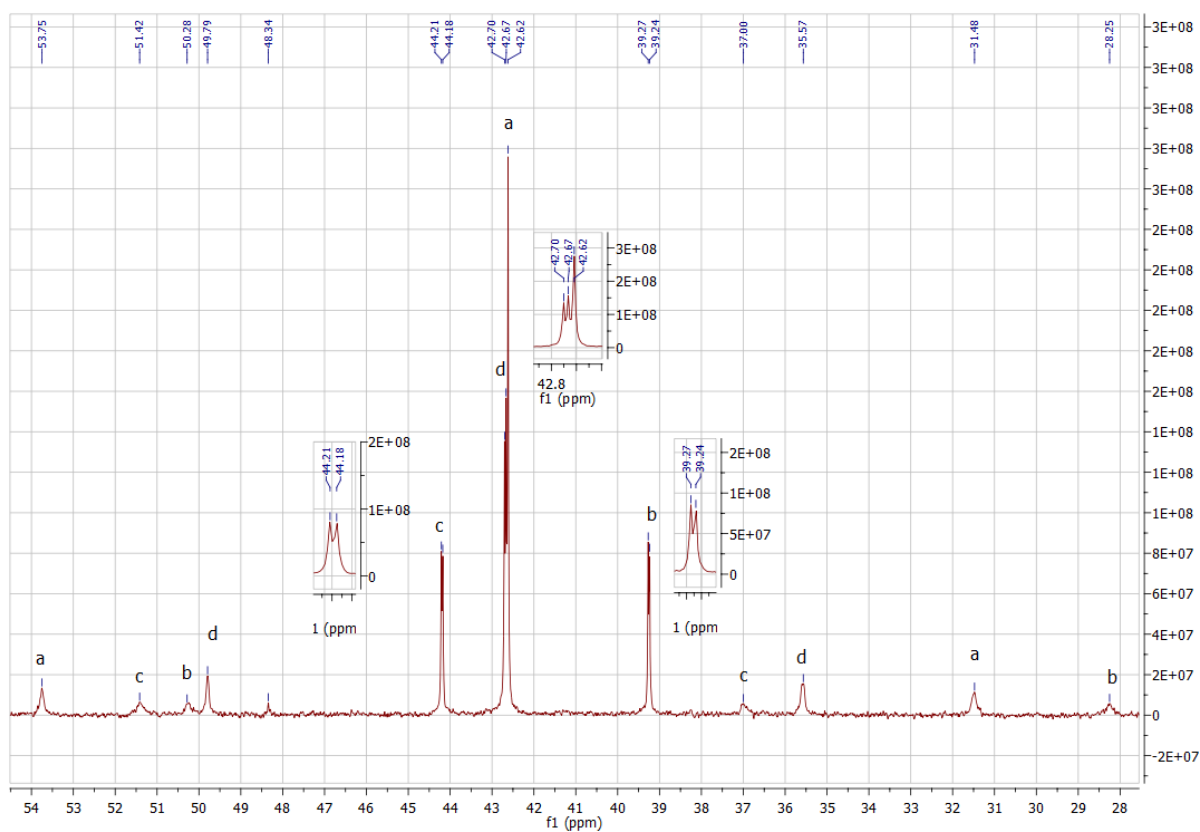


Abbildung 3.74: ³¹P-NMR-Spektrum von **21**

3. Ergebnisse und Diskussion

Das Phosphorspektrum zeigt gleich vier verschiedene Signalsätze. Das größte Signal (**a**) bei 42.6 ppm zeigt eine Kopplung von 3607 Hz. Dies entspricht dem Platinprecursor **17**, was bedeutet, dass die Bindungen der Alkynylliganden zum Platin getrennt und die Acetylidionen durch Chloride ersetzt wurden. Die Signale **b** und **c** bei 39.7 und 44.2 ppm mit Kopplungskonstanten von 3568 und 2336 Hz sind Verbindungen des Typs $\text{Pt}(\text{dppe})(\text{L})\text{Cl}$ zuzuordnen, wobei L in diesem Fall einmal dem einfachen Acetylidliganden und einmal dem Acetylidliganden mit daran koordiniertem Ruthenium entspricht. Die Mittelpeaks dieser beiden Signale spalten in Dubletts auf, was auf die Kopplung der in diesen Verbindungen unterschiedlichen Phosphoratomen untereinander zurückzuführen ist. Der Signalsatz von **d** bei 42.7 ppm weist eine Kopplungskonstante von 2303 Hz auf. Er ist dem gewünschten Produkt zuzuordnen. Auch der Hauptpeak dieses Signals spaltet in ein Dublett auf. Dies liegt daran, dass die chemische Umgebung an den Rutheniumkernen unterschiedlich ist in Abhängigkeit der an den Rutheniumzentren vorliegenden räumlichen Anordnung der Bindungspartner. So sorgen die Enantiomerenpaare RR und SS sowie die Stereomerenpaare RS und SR auch hier für eine Kopplung unterschiedlicher Phosphoratome untereinander.

Das aufgenommene ESI-MS-Spektrum des erhaltenen Feststoffs, das in Abbildung 3.75 zu sehen ist, bestätigt die bisherigen Annahmen. Ein markanter Signalsatz bei 749.4 m/z entspricht dem zweifach positiv geladenen Komplex **21**. Die Simulation dazu weist ein Isotopenmuster auf, mit dem das gemessene gut übereinstimmt, auch wenn die Senken zwischen den Amplituden bei dem erhaltenen Feststoff tiefer gehen als bei der zugehörigen Simulation. Auch simuliert wurde die Verbindung $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{L}(\text{Ru}(\text{Cym})\text{Cl}))\text{Cl}]^+$. Diese Simulation zeigt einen Signalsatz bei 1082.1 m/z. In dem gemessenen Spektrum ist ein Signalsatz in diesem Bereich zu finden, dessen Isotopenmuster sehr gut mit dem der Simulation übereinstimmt. Dies beweist die Möglichkeit der Substitution der Acetylidliganden durch aus der Rutheniumverbindung freiwerdende Chloridionen. Die letzte Simulation bezieht sich auf die Verbindung des Typs $[\text{Pt}(\text{dppe})\text{Cl}]^+$, die aus der Elektrosprayionisation von $[\text{Pt}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$ resultieren könnte. Das berechnete Isotopenmuster liegt bei 629.1 m/z und zeigt einen anderen Verlauf als die beiden bereits vorgestellten. Anstelle eines gleichmäßigen Anstiegs und gleichmäßiger Abnahme der Amplituden, sodass das Muster die Form einer Gauß'schen Normalverteilung einnimmt, sind nur drei ansteigende Amplituden zu sehen, die keine Annäherung an die Baseline zeigen. Nach der höchsten Amplitude folgen ein paar kleinere, deren Intensität deutlich niedriger liegt als die der vorangehenden. Das gemessene Spektrum zeigt in dem entsprechenden Bereich einen schwachen Signalsatz, dessen Isotopenverteilung

3. Ergebnisse und Diskussion

zwar nicht exakt der berechneten entspricht, jedoch in den wesentlichen Punkten damit übereinstimmt.

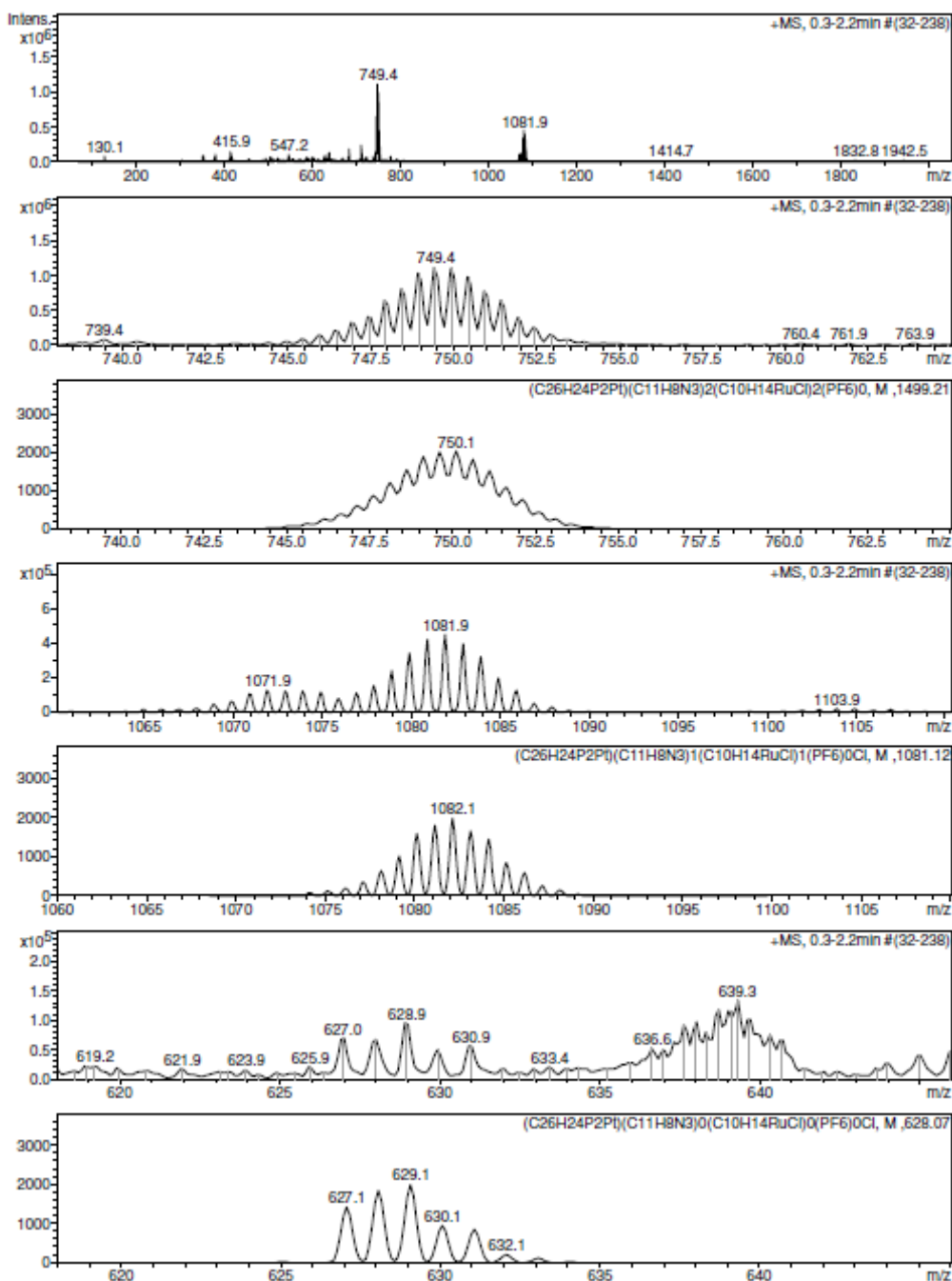


Abbildung 3.75: ESI-MS-Spektrum von **21**

Dass der Hauptteil der eingesetzten Platinverbindung wieder durch Abspaltung der Alkinylliganden und Chlorierung in den ursprünglichen Precursor zurück überführt wurde, liegt vermutlich an dem höheren sterischen Aufwand, den die räumliche Nähe der beiden Alkinylliganden in der *cis*-Konformation verursacht. Dem Ruthenium wird die Koordination er-

3. Ergebnisse und Diskussion

schwert, während die Ammoniumkationen durch Protonierung der C-C-Dreifachbindungen für die Auflösung der Platin-Kohlenstoffbindungen sorgen.

Um diesen Effekt zu umgehen, wurden verschiedene Strategien probiert. Eine Möglichkeit war der Einsatz von KPF_6 als Anionendonator anstelle von NH_4PF_6 , um eine Protonierung der Alkinyllbindung zu verhindern. Dies führte zwar zu einer Verbesserung des ^1H -NMR-Spektrums, jedoch wurden immer noch mehrere Verbindungen detektiert. Genauso verhielt es sich auch mit dem Phosphor-NMR-Spektrum. Ein anderer Ansatz bestand darin, durch den Einsatz von AgPF_6 anstelle des Ammoniumsalzes die von der Rutheniumverbindung freiwerdenden Chloridionen mit Hilfe der chlorophilen Silberkationen abzufangen, bevor diese an das Platin binden können. Auch wurde bei dieser Reaktionsführung als Lösungsmittel nicht Dichlormethan, sondern Acetonitril verwendet. Die Mengenverhältnisse und die Reaktionszeit blieben unverändert. Nach dem 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur lag eine hellbraune Suspension vor. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand 0.5 h in Ethanol gerührt. Filtration führte zu einem hellbraunem Feststoff, der mit Diethylether gewaschen wurde. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte das mittlerweile bekannte Signal bei ca. 9.40 ppm, jedoch ist der Rest des Spektrums genauso wenig zufriedenstellend wie bei den vorherigen Versuchen. Auch das Phosphorspektrum zeigt abermals die oben schon vorgestellten Nebenprodukte. Die Versuche hierzu wurden schließlich eingestellt.

3.6.3 Synthese von *trans*-[Pt(LAgPPh₃)₂(PPh₃)₂] (**22**) bzw. *cis*-[Pt(dppe)(LAgPPh₃)₂] (**23**)

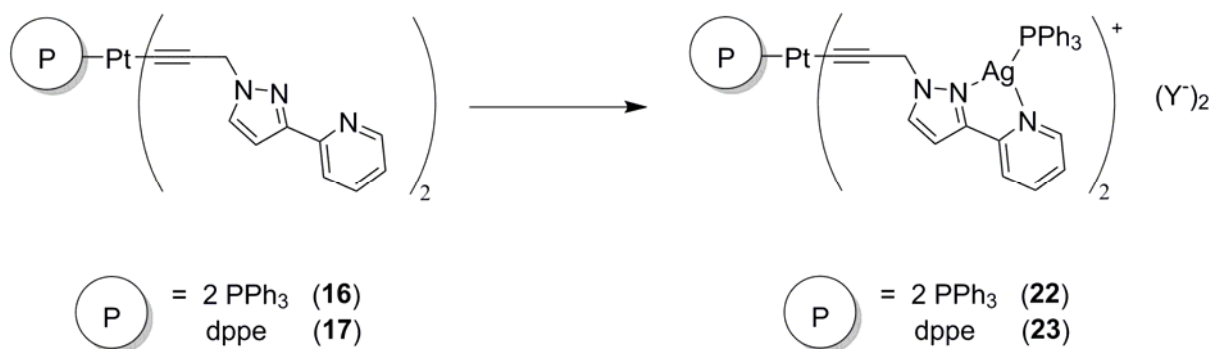


Abbildung 3.76: Synthese von *trans*-[Pt(LAgPPh₃)₂(PPh₃)₂] (**22**) bzw. *cis*-[Pt(dppe)(LAgPPh₃)₂] (**23**)

Für den Versuch, Silber(I) an den Chelatliganden der Platindiacetylide zu koordinieren (Abb. 3.76), wurde zunächst in Anlehnung an die Durchführung von Mohr gearbeitet^[81]. So wurde die Platinverbindung **16** mit zwei Äquivalenten $\text{Ag}(\text{NO}_3)\text{PPh}_3$, das zuvor wie in der Literatur beschrieben hergestellt worden war^[93], in trockenem Dichlormethan 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die gelblich-weiße Suspension über Celite filtriert und das

3. Ergebnisse und Diskussion

Filtrat trockengezogen. Der daraus resultierende gelblich-weiße Feststoff wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte jedoch kein Hinweis auf eine Koordination an die Chelat-Stickstoffatome der Alkinylliganden entdeckt werden. Der Versuch wurde wiederholt, diesmal jedoch mit verlängerter Reaktionszeit auf ca. 24 h. Statt über Celite zu filtrieren, wurde nach Beendigung des Rührens das Lösungsmittel abgezogen und von dem erhaltenen, abermals gelbweißen Feststoff ohne weitere Aufarbeitung ein Protonenspektrum gemessen. Auch diesmal war das charakteristische Signal des 6-Pyridinyl-H-Atoms nicht von ca. 8.50 ppm auf über 9.00 ppm verschoben, wie es bei einer erfolgreichen Koordination zu erwarten wäre.

Der nächste Versuch wurde mit Verbindung **17** bei gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur lag eine bräunliche Lösung vor, aus der durch Abziehen des Lösungsmittels ein beigefarbener Feststoff erhalten wurde. Auch dieser zeigte bei NMR-spektroskopischer Untersuchung keine Hinweise auf eine Belegung der Koordinationsstellen.

Als Letztes wurden sechs NMR-Röhrchen mit möglichst gleicher Menge der Platinsubstanz **17** befüllt. Es wurde eine 0.05-molare Lösung von Silber(I)triflat in Deuteroacetonitril hergestellt und zu jedem der mit Platinverbindung befüllten NMR-Röhrchen eine andere Menge dieser Lösung zugefügt. Schließlich wurden diese Reaktionsmischungen in Deuteroacetonitril gelöst, wobei den beiden Mischungen mit dem geringsten Silberanteil noch etwas Deuterochloroform zugegeben werden musste, sodass gewährleistet werden konnte, dass der eingesetzte Feststoff vollständig gelöst vorlag. Anschließend wurden von allen Reaktionslösungen ^1H - sowie ^{31}P -NMR-Spektren gemessen. Tabelle 3.16 gibt die genaue Zusammensetzung der Reaktionslösungen aller sechs NMR-Proben an.

Probe	Pt-Komplex [mg]	Ag-Lsg. [ml]	Pt-Komplex [mmol]	AgOTf [mmol]	Äqu.
A	18,00	0,04	0,02	0,002	0,1
B	17,20	0,2	0,02	0,01	0,6
C	18,40	0,4	0,02	0,02	1,0
D	17,20	0,6	0,02	0,03	1,7
E	19,50	0,8	0,02	0,04	2,0
F	19,70	1	0,02	0,05	2,4

Tabelle 3.17: Reaktionslösungen zur Synthese von **23**

In den ^1H -NMR-Spektren kann mit ansteigender Silbermenge eine leichte Verschiebung der Signale für dppe bei 2.50 ppm Richtung Tieffeld beobachtet werden. Währenddessen erfährt

3. Ergebnisse und Diskussion

das Signal der Methylengruppe bei 5.00 ppm eine leichte Verschiebung in die Gegenrichtung. Auch die Signale für das 4-Pyrazolyl- und das 5-Pyridinylproton verschieben immer mehr zu hohem Feld. Das interessanteste Signal bei 8.50 ppm zeigt jedoch die erwünschte Tieffeldverschiebung zu über 9.0 ppm hin nicht. Stattdessen zeigt auch dieses immer kleinere ppm-Beträge, also eine zunehmende Hochfeldverschiebung, je mehr Äquivalente Silber sich mit in der Reaktionslösung befinden (siehe Abb. 3.77).

In den ^{31}P -NMR-Spektren ist kaum eine Veränderung wahrzunehmen. Zwar verschieben sich die Signale mit zunehmender Silbermenge leicht, so dass sich der Signalsatz etwas ausdehnt und die Kopplungskonstante eine starke Erhöhung von 2310 auf 2477 Hz zeigt, jedoch ist bei keiner der Proben ein zweiter oder dritter Signalsatz zu sehen, wie es zu erwarten wäre, wenn ein Teil der eingesetzten Platinverbindung mit dem Silber reagiert hätte und ein Teil noch in seiner ursprünglichen Form vorläge (siehe Abb. 3.78). Die Abbildungen 3.79 bis 3.82 zeigen die ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren der Proben mit je dem niedrigsten und höchsten Silberanteil.

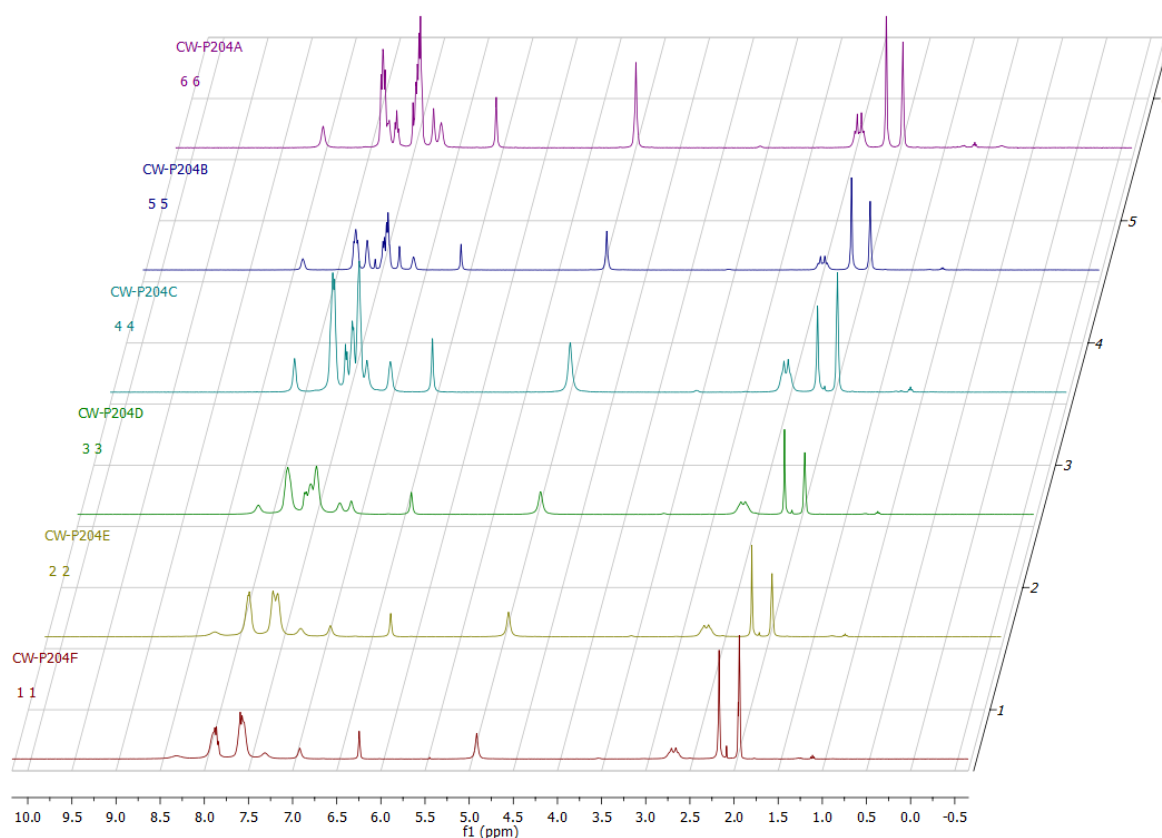


Abbildung 3.77: Staffelnung der ^1H -NMR-Spektren zur Synthese von **23**

3. Ergebnisse und Diskussion

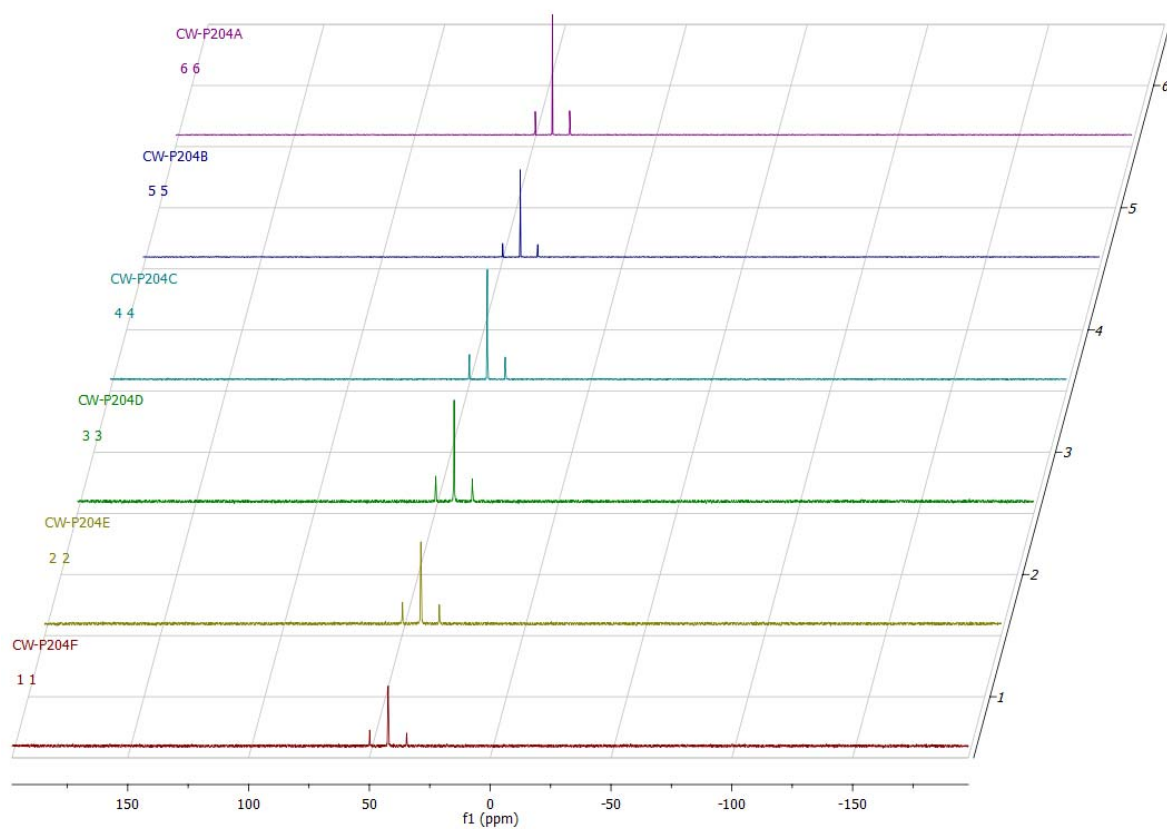


Abbildung 3.78: Staffeln der ^{31}P -NMR-Spektren zur Synthese von **23**

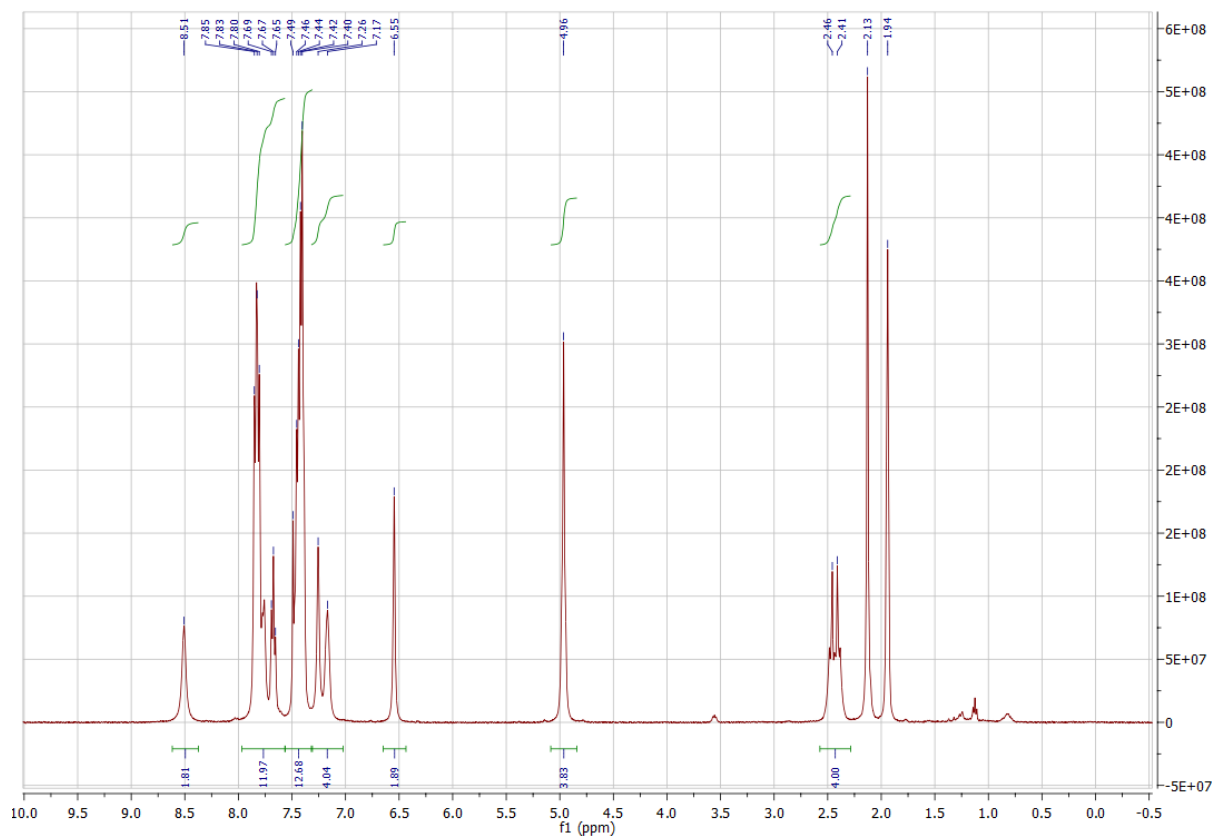


Abbildung 3.79: ^1H -NMR-Spektrum von Probe A

3. Ergebnisse und Diskussion

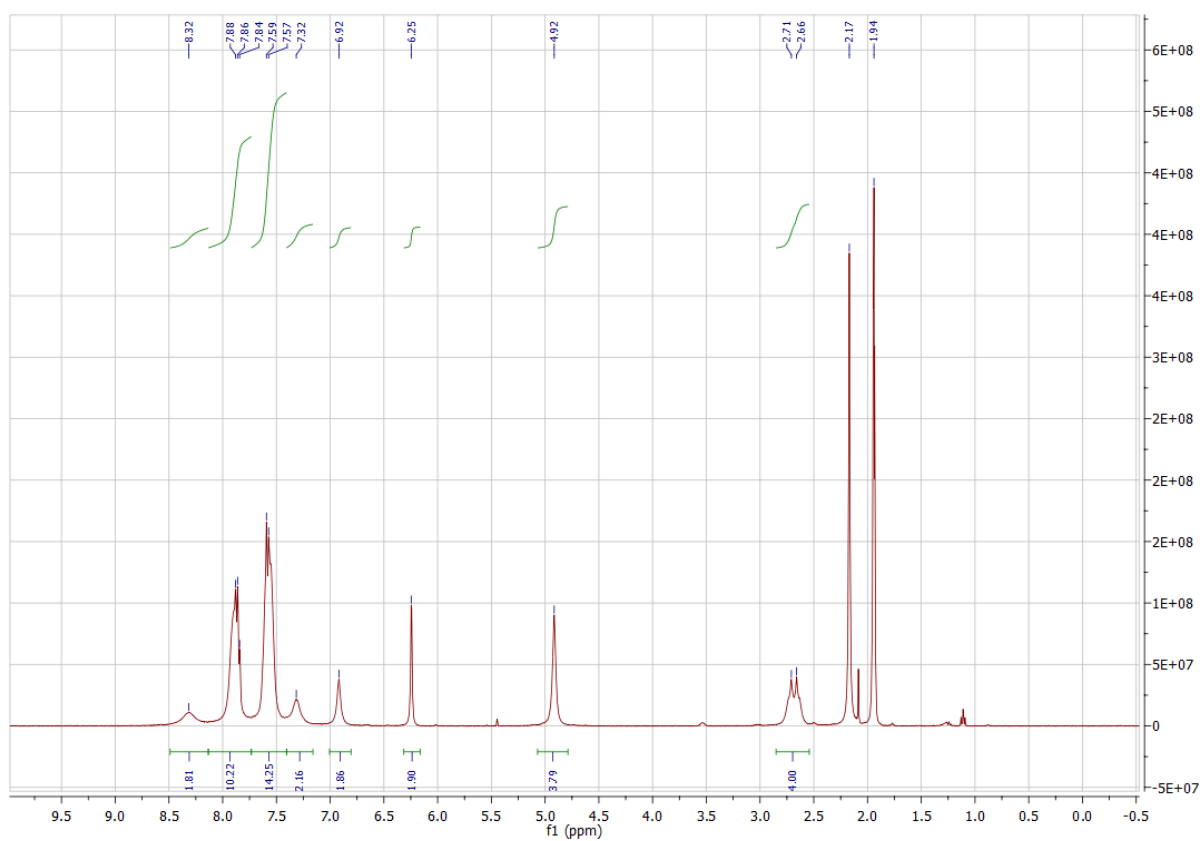


Abbildung 3.80: ^1H -NMR-Spektrum von Probe F

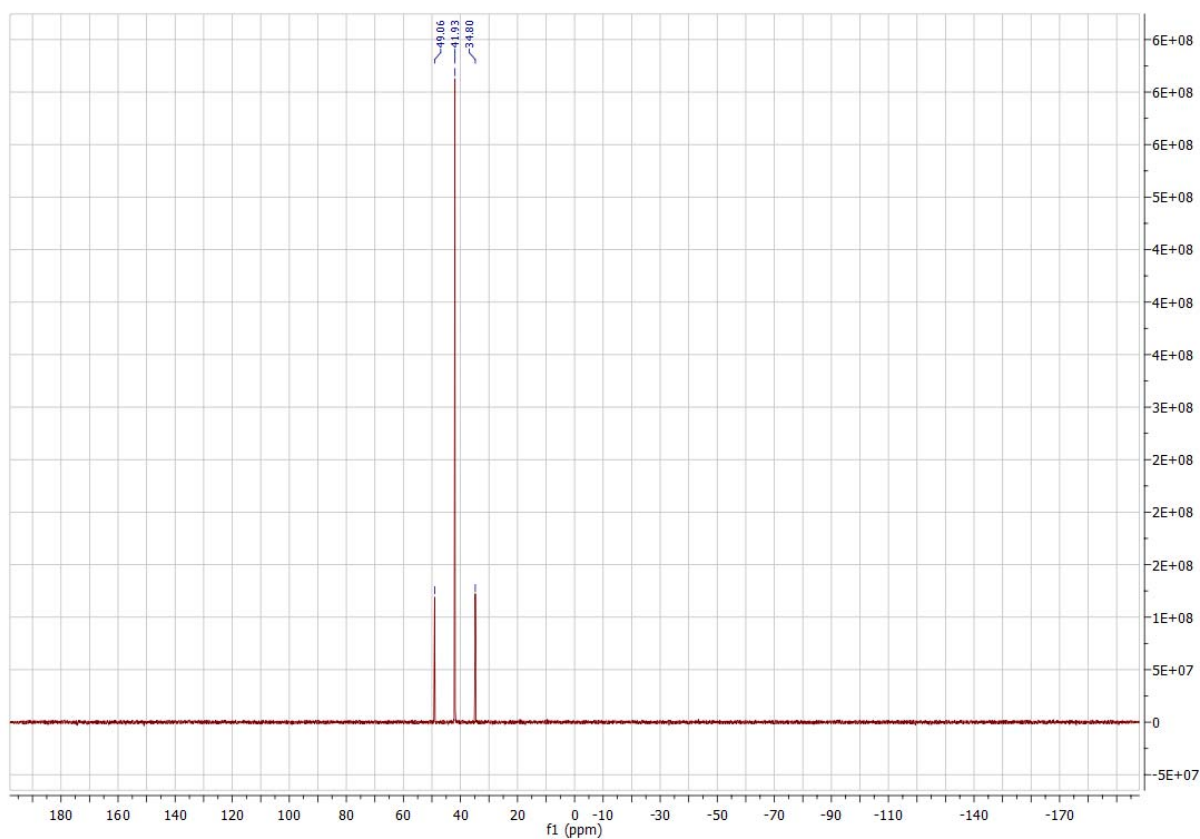


Abbildung 3.81: ^{31}P -NMR-Spektrum von Probe A

3. Ergebnisse und Diskussion

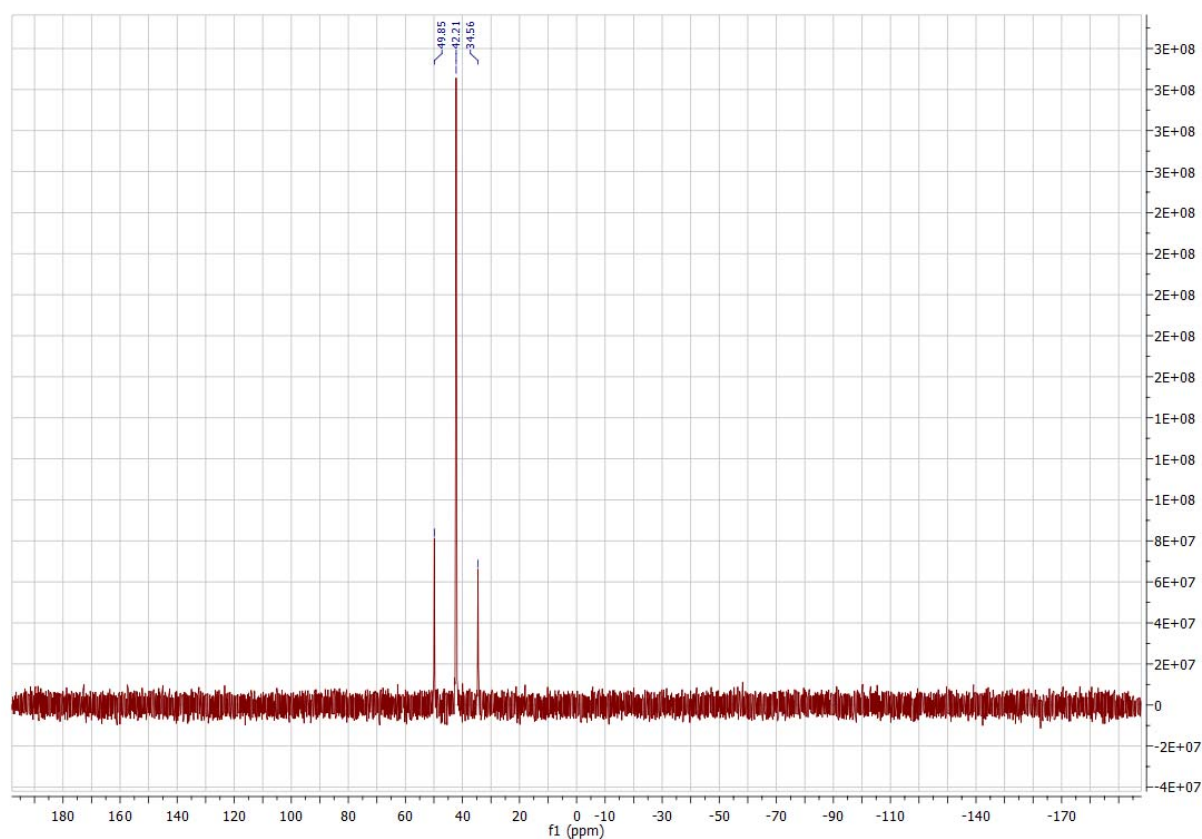


Abbildung 3.82: ^{31}P -NMR-Spektrum von Probe **F**

3.6.4 Synthese von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{LZn})_2]^{4+}(\text{OTf})_4$ (**24**)

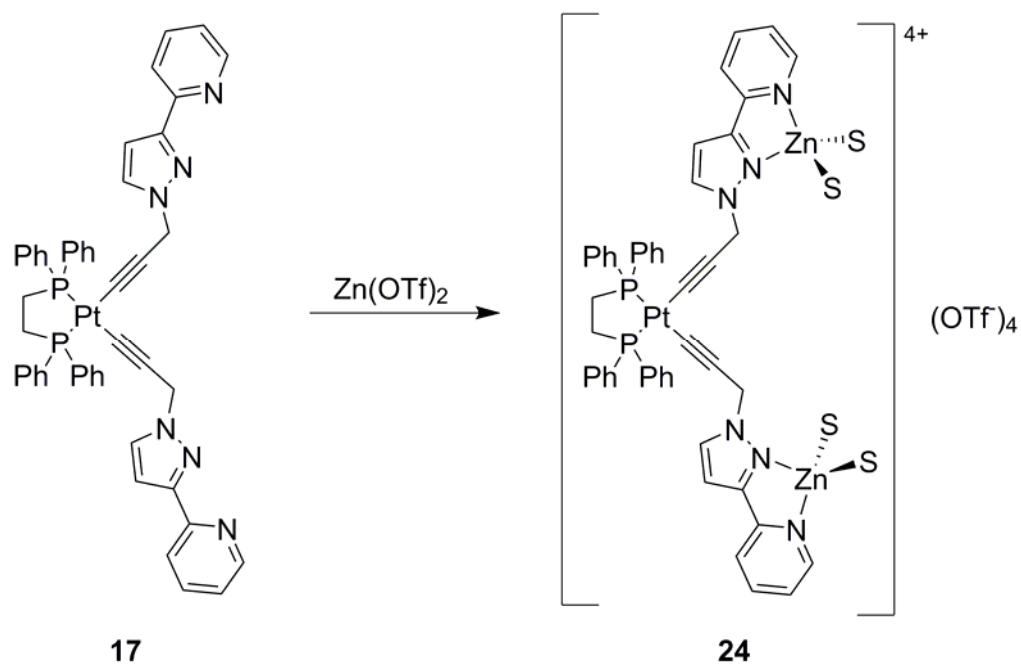


Abbildung 3.83: Synthese von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{LZn})_2]^{4+}(\text{OTf})_4$ (**24**)

3. Ergebnisse und Diskussion

Zur Koordination von Zink (Abb. 3.83) wurden zunächst analog zu der Testreihe mit Silber kleine Reaktionsansätze mit verschiedenen Platin-Zink-Verhältnissen in NMR-Röhrchen angesetzt und Protonen- wie auch Phosphor-NMR-Spektren gemessen. Sechs NMR-Röhrchen wurden mit Platindiacetylid (**17**) befüllt und verschiedene Volumina einer 0.05 molaren Zink(II)triflatlösung in Deuteroacetone zugegeben (siehe Tabelle 3.17). Danach wurde weiteres Deuteroacetone zugegeben bis die Röhrchen ausreichend befüllt waren und die Spektren gemessen.

Probe	Pt-Komplex [mg]	Zn-Lsg. [ml]	Pt-Komplex [mmol]	Zn(OTf) ₂ [mmol]	Äqu.
A	23,3	0,04	0,02	0,002	0,1
B	19,2	0,2	0,02	0,01	0,5
C	18,7	0,4	0,02	0,02	1,0
D	18,7	0,6	0,02	0,03	1,5
E	18,0	0,8	0,02	0,04	2,1
F	23,4	1,2	0,02	0,06	2,5

Tabelle 3.18: Reaktionslösungen zur Synthese von **24** in D-Acetone

Wie in Abb. 3.84 zu sehen, liegt eine bemerkenswerte Veränderung in den ¹H-NMR-Spektren in der Verschiebung des 6-Pyridinylsignals zu tieferem Feld hin, von ca. 8.50 ppm zu fast 8.80 ppm. Dies ist ein Hinweis auf die Koordination an die freien Stickstoffatome. Anfangs ist ein Signal des im Deuteroacetone enthaltenen Wassers bei fast 3.0 ppm zu sehen, dessen Intensität bei Probe B weit geringer ist als bei Probe A. Bei Probe C ist es verschwunden, dafür erscheint bei 5.0 ppm ein neues Signal, das sich bis Probe F hin immer weiter zu tieferem Feld hin verschiebt und dessen Intensität mit steigendem Zinkgehalt zunimmt. Dieses Signal stammt also vermutlich von an Zink koordinierten Wassermolekülen, da Zink vornehmlich vierfach koordiniert vorliegt.

Die ³¹P-NMR-Spektren, die in Abbildung 3.86 aufgeführt sind, zeigen schon bei nur 0.1 Äquivalenten Zink eine diffuse Aufspaltung um alle drei Resonanzen, was durch dynamische Wechselwirkungen des Zinks mit dem Platindiacetylid bedingt ist, aus denen mehrere Verbindungen in jeweils geringer Menge resultieren. Bei Probe B ist ein zweiter Signalsatz deutlich zu erkennen, dessen Intensität bereits genauso hoch ist wie die des Ersten, die mittlerweile etwas abgeschwächt ist. Dieser neue Signalsatz ist dem mit einem Zink belegten Platindiacetylid zuzuordnen. Probe C zeigt drei sauber voneinander getrennte Signalsätze. Diese sind folglich dem reinen sowie dem einfach und zweifach mit Zink verbundenen Platindiacetylid zuzuordnen. Mit zunehmender Zinkmenge nehmen die beiden ersteren Signale immer mehr

3. Ergebnisse und Diskussion

ab, bis sie bei 2.5 Äquivalenten Zink schon fast nicht mehr zu sehen sind. Die Koordination von Zink an die Platinverbindung konnte also erfolgreich durchgeführt werden, die Verbindung **24** wurde gebildet und nachgewiesen. Die Pt-P-Kopplungskonstante beträgt 2303 Hz, was nur eine geringfügige Abweichung zu der des reinen Platinacetylids darstellt. Die Abbildungen 3.85 und 3.87 zeigen das ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektrum der Probe mit dem höchsten Silberanteil.

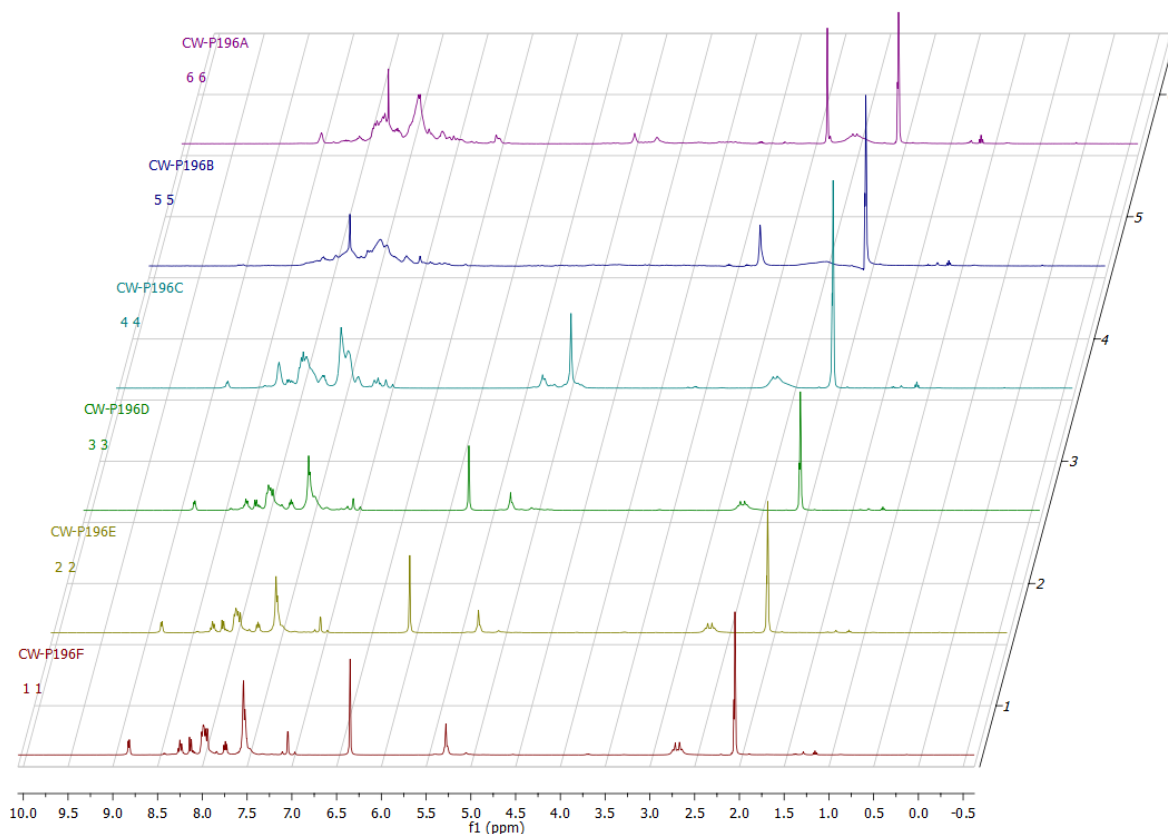


Abbildung 3.84: Staffelung der ^1H -NMR-Spektren von **24** in D-Aceton

3. Ergebnisse und Diskussion

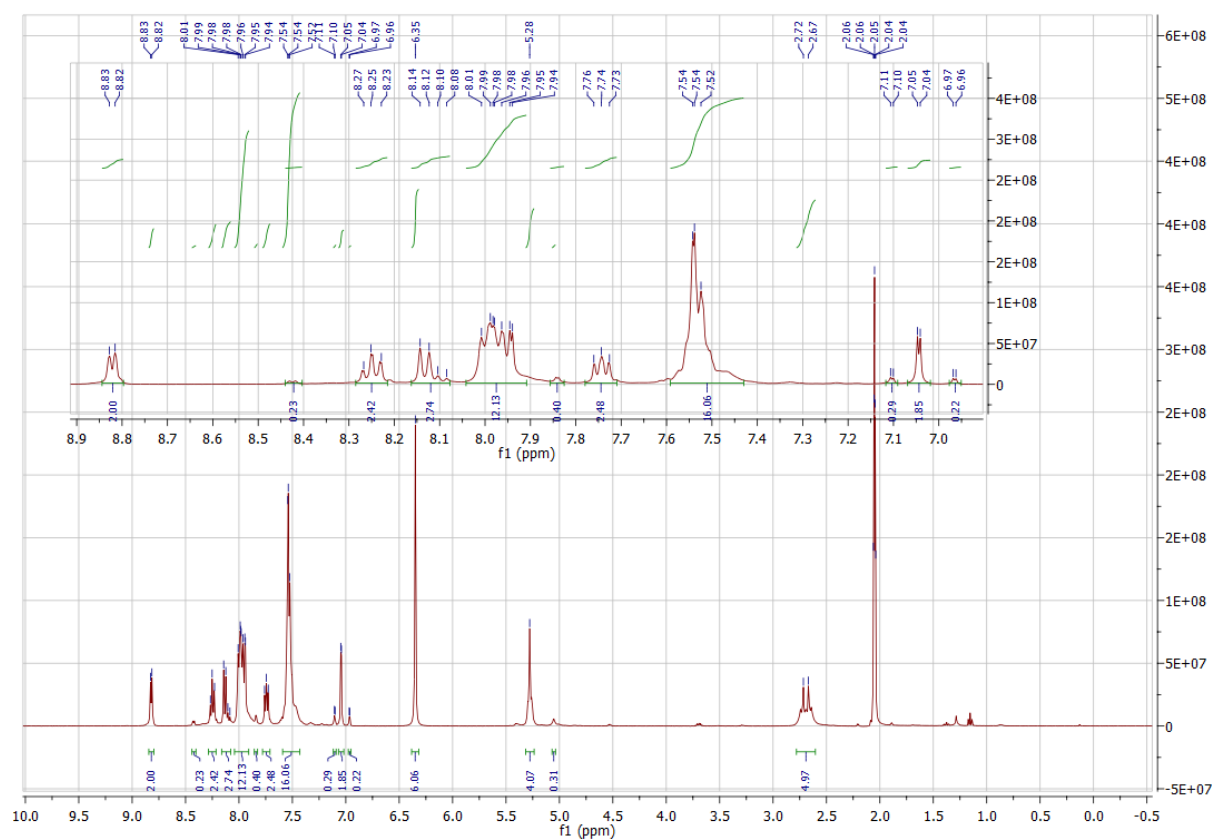


Abbildung 3.85: ^1H -NMR-Spektrum von **24** in D-Aceton (Probe F)

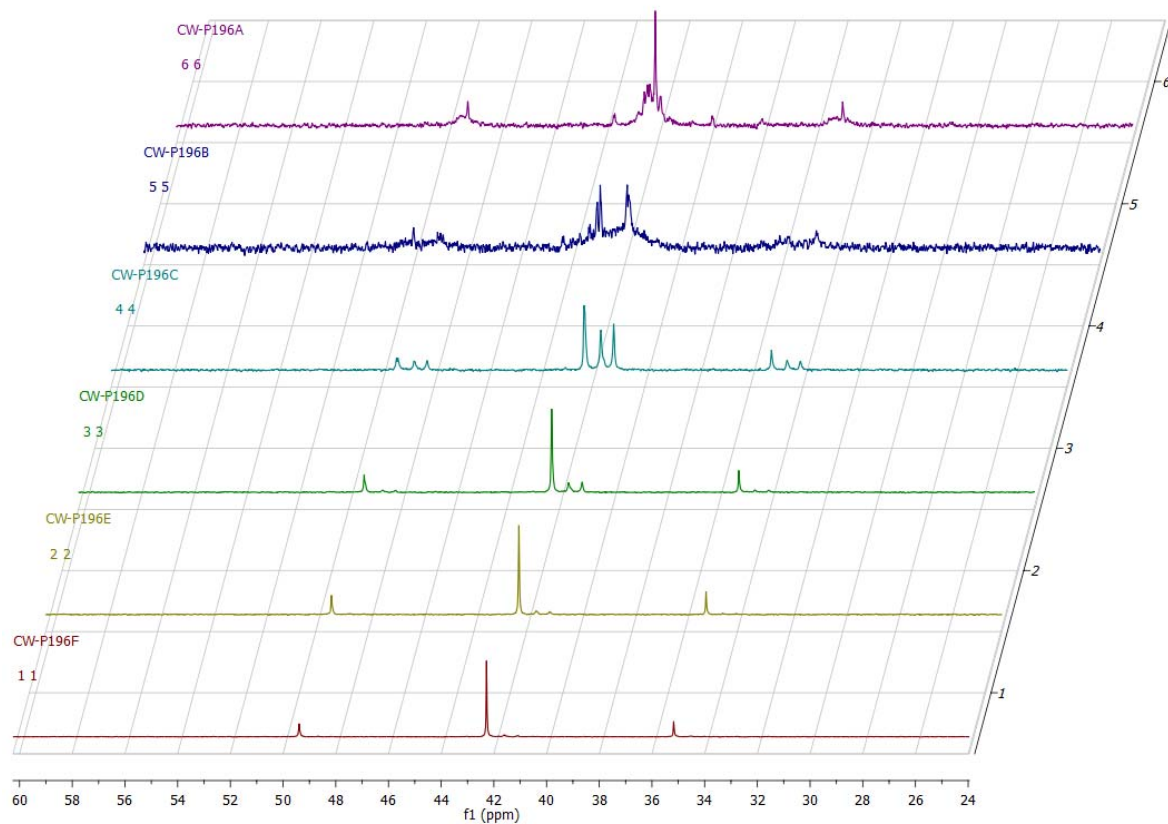


Abbildung 3.86: Staffelung der ^{31}P -NMR-Spektren von **24** in D-Aceton

3. Ergebnisse und Diskussion

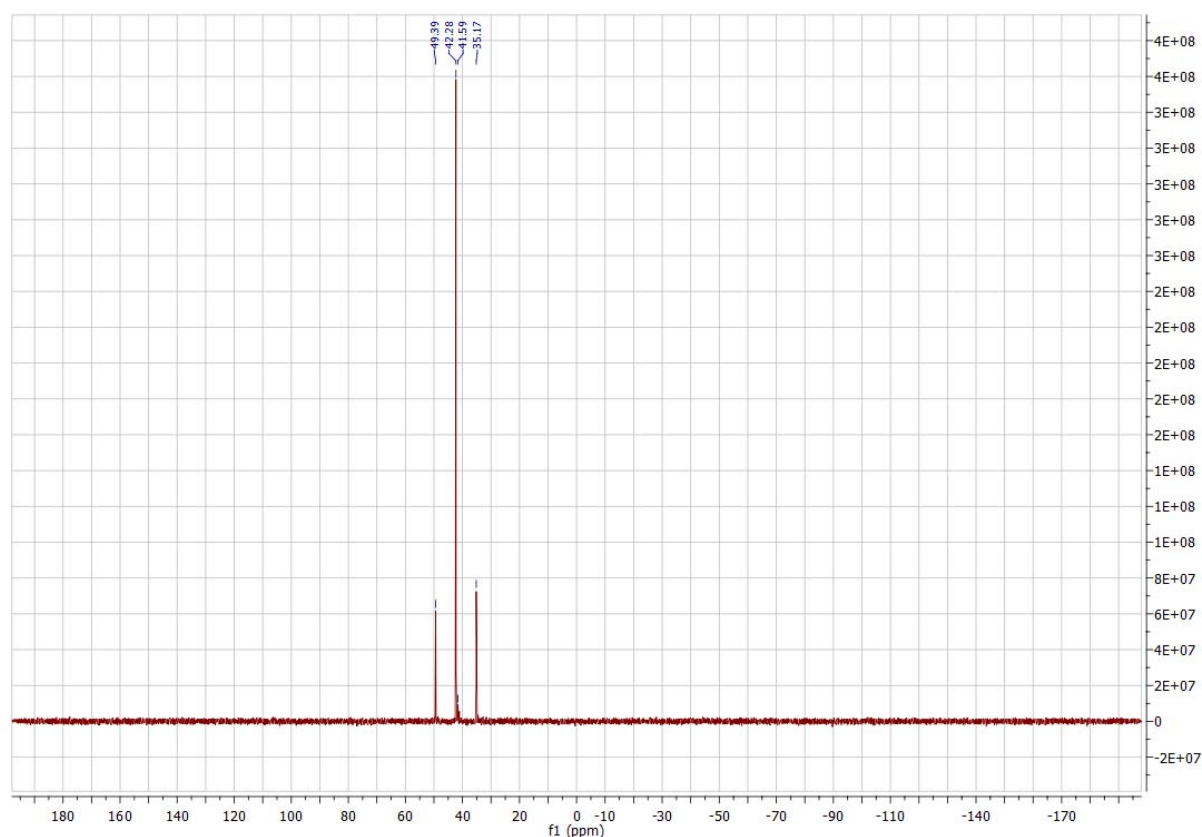


Abbildung 3.87: ^{31}P -NMR-Spektrum von **24** in D-Aceton (Probe **F**)

Der Versuch wurde ein zweites Mal durchgeführt, wobei als Lösungsmittel nun Deuteroacetonitril verwendet wurde. Tabelle 3.18 zeigt die Zusammensetzung der Reaktionslösungen auf.

Probe	Pt-Komplex [mg]	Zn-Lsg. [ml]	Pt-Komplex [mmol]	Zn(OTf) ₂ [mmol]	Äqu.
A	20,5	0,04	0,02	0,002	0,1
B	19,7	0,2	0,02	0,01	0,5
C	19,0	0,4	0,02	0,02	1,0
D	21,6	0,7	0,02	0,03	1,5
E	19,3	0,8	0,02	0,04	2,0
F	18,8	1,0	0,02	0,06	2,5

Tabelle 3.19: Reaktionslösungen zur Synthese von **24** in D-Acetonitril

Die ^1H -NMR-Spektren der Reaktion in Acetonitril zeigen viel unschärfere Signale mit geringerer Aufspaltung (vgl. Abb. 3.88). Eine akkurate Auswertung der einzelnen Spektren ist daher kaum durchführbar. Das Signal des 6-Pyridinylprotons zeigt eine leichte Verschiebung Richtung Tieffeld, wenn auch weniger stark als in Aceton. Auch hier ist wieder ein Signal der an Zink koordinierten Lösungsmittelmoleküle zu sehen, welches bei ca. 2.20 ppm in Probe A

3. Ergebnisse und Diskussion

zu sehen ist, sich jedoch immer weiter tieffeldverschiebt, bis es in Probe F bei knapp 4.00 ppm liegt.

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen in den meisten Fällen ebenfalls andere Ergebnisse als in Aceton (Abb. 3.90). Bei 0.1 Äquivalenten sind auch hier die drei Resonanzen der reinen Platinverbindung zu sehen, umgeben von mehreren kleineren Signalen durch eine dynamische Wechselwirkung mit den wenigen Zinkäquivalenten. Bei 0.5 Äquivalenten (Probe B) sind hauptsächlich drei Signalsätze mit geringfügig unterschiedlicher Intensität zu sehen, deren Einzelsignale Aufspaltungen in Dubletts vom Dublett zeigen. Dies weist auf drei verschiedene Verbindungstypen hin, die ungefähr in gleichen Mengenverhältnissen vertreten sind und Phosphoratome unterschiedlicher chemischer Umgebung enthalten. Aufgrund der noch geringen Menge an Zink kann es sich hierbei nicht um Platindiacetylid ohne Zink, mit einem und mit zwei Zink handeln. Es stellt sich also die Frage, ob hier eine Clusterbildung vorliegt, sodass z.B. zwei Platindiacetylide über ein Zinkkation miteinander verbrückt sind. Dieser Verdacht wurde mittels ESI-MS-Messungen untersucht, auf die weiter unten eingegangen wird.

Mit zunehmender Zinkmenge zeigt sich auch hier die Ausbildung klarer Signalsätze, wobei der dem Platin-Zink-Zink zugehörige Signalsatz in der Intensität zunimmt, während die beiden anderen zwar immer weiter abnehmen, jedoch bei 2.5 Äquivalenten Zink im Vergleich zu der Messung in Aceton noch stark vertreten sind. Der Grund hierfür liegt in der höheren Affinität von Zink mit Acetonitril zu binden als es mit Aceton der Fall ist. Dadurch wird die Dissoziation der Acetonitrilmoleküle von den Zinkkationen erschwert, wodurch keine freien Koordinationsstellen für die Chelatliganden zur Verfügung stehen. Dies bedeutet, dass hier eine größere Menge Zink benötigt wird, um das gleiche Resultat zu erzielen wie in Aceton. Die Abbildungen 3.89 und 3.91 zeigen das ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektrum der Probe mit dem höchsten Silberanteil.

3. Ergebnisse und Diskussion

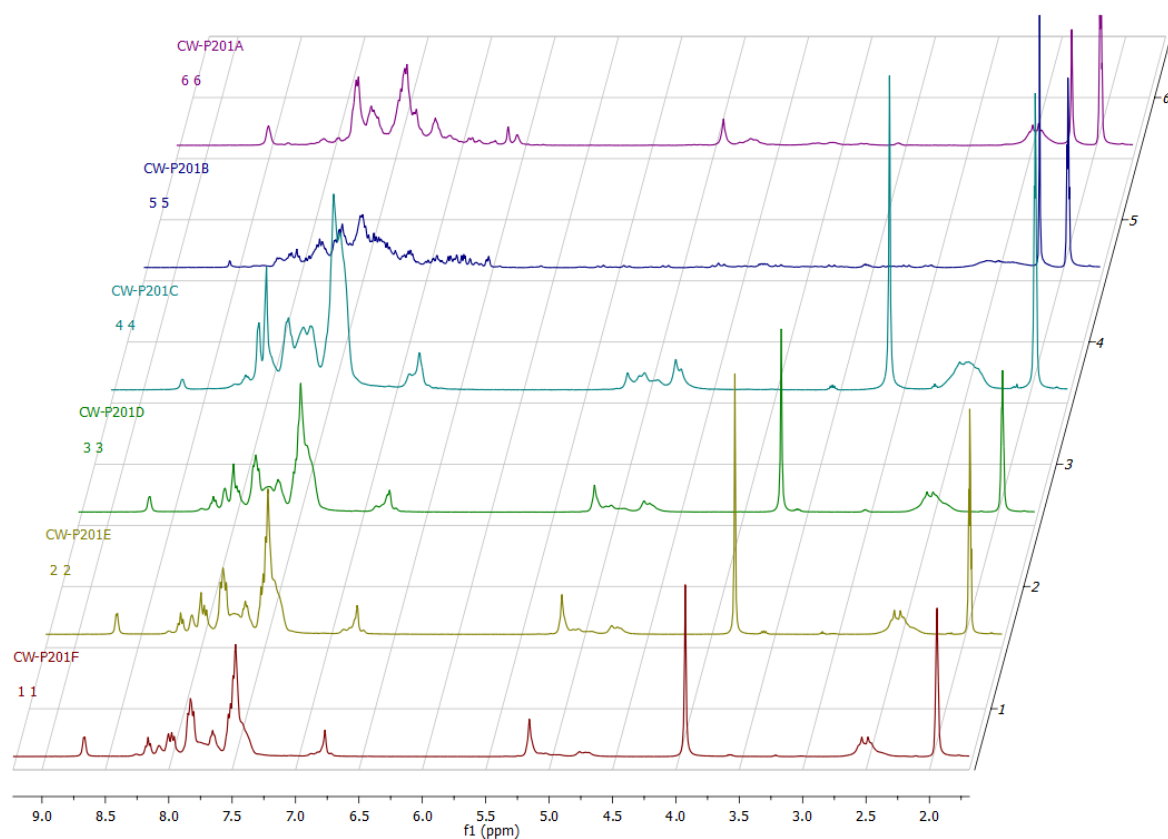


Abbildung 3.88: Staffelung der ^1H -NMR-Spektren von **24** in D-Acetonitril

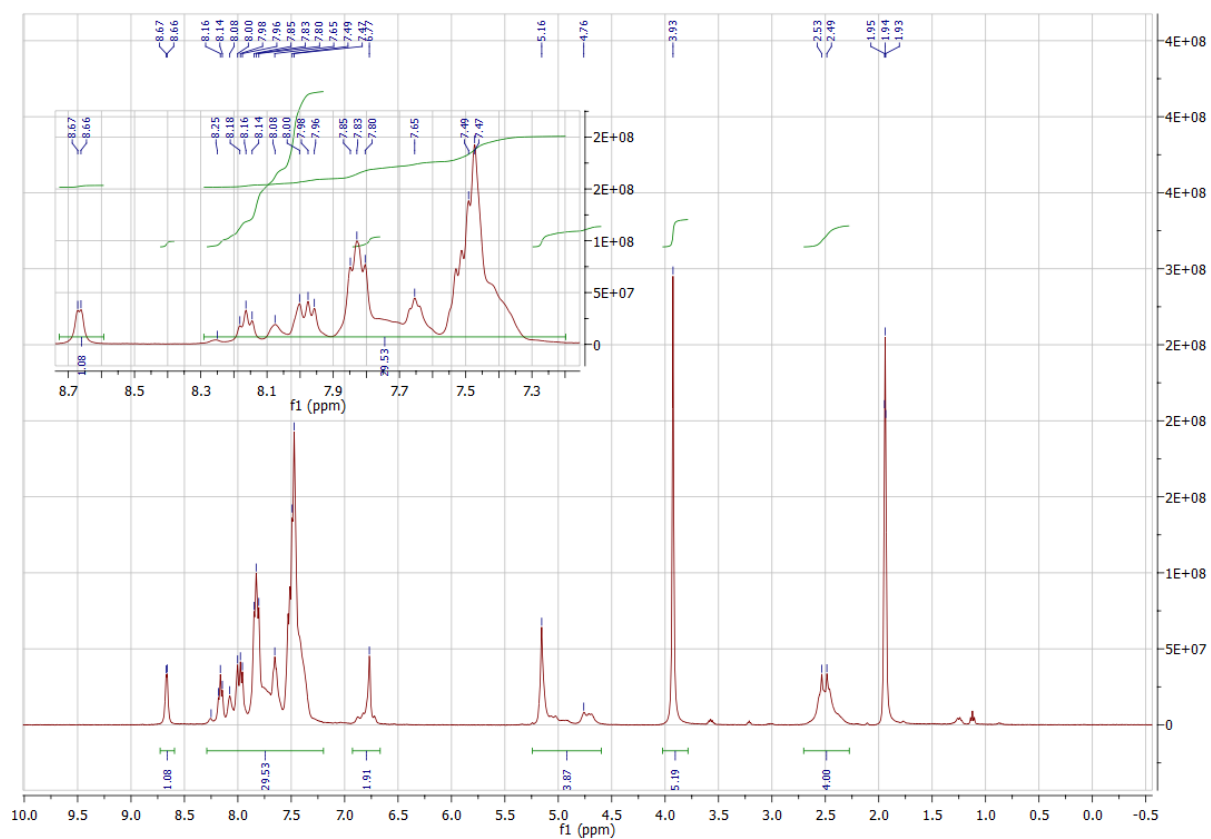


Abbildung 3.89: ^1H -NMR-Spektrum von **24** in D-Acetonitril (Probe F)

3. Ergebnisse und Diskussion

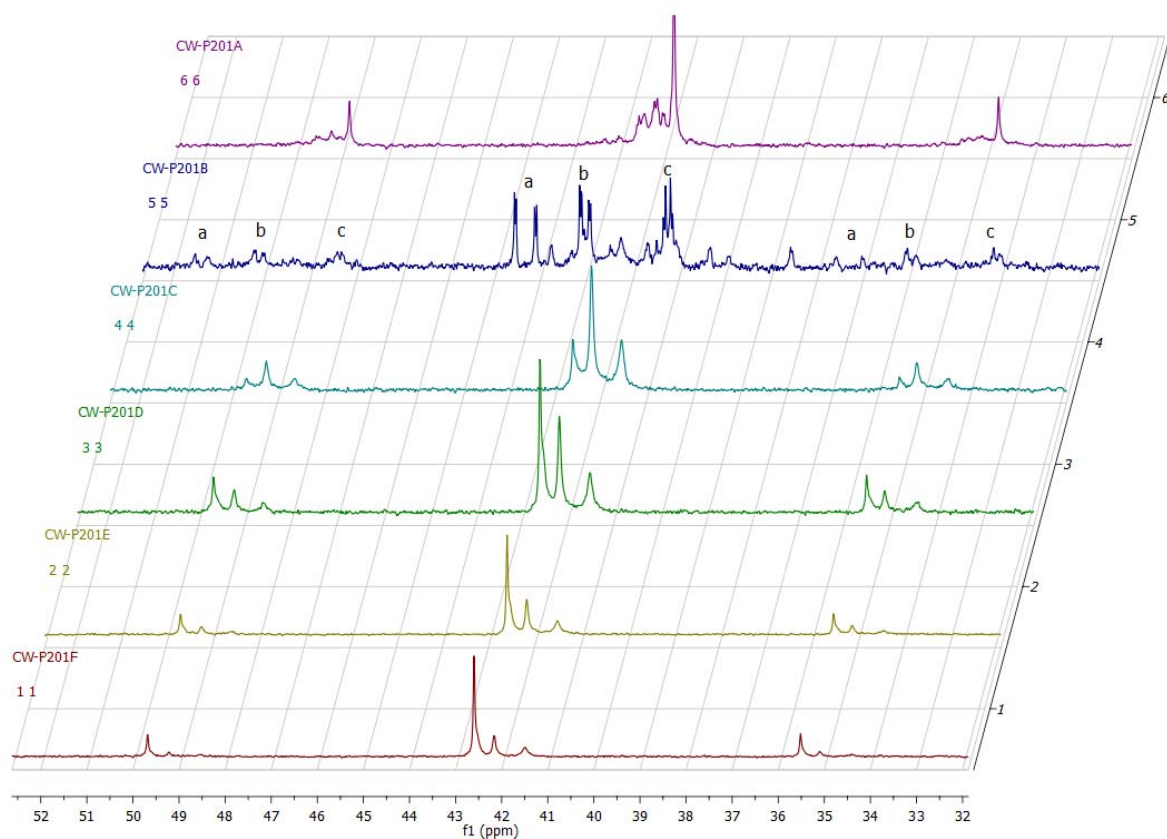


Abbildung 3.90: Staffelung der ^{31}P -NMR-Spektren von **24** in D-Acetonitril

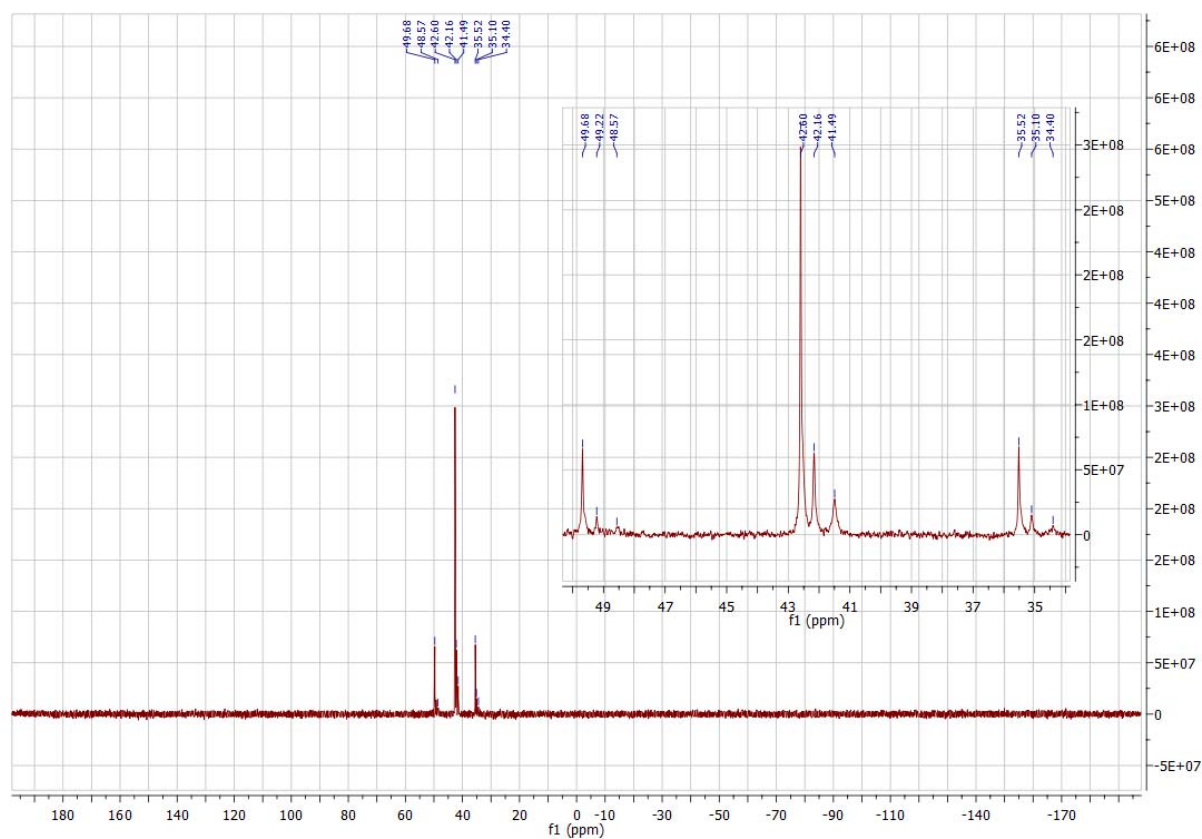


Abbildung 3.91: ^{31}P -NMR-Spektrum von **24** in D-Acetonitril (Probe F)

3. Ergebnisse und Diskussion

Zur genauen Untersuchung, welche Verbindungen bei der Umsetzung beider Komponenten in Acetonitril entstehen, wurde eine ESI-MS-Messreihe erstellt. Dazu wurden 47 ml einer 10^{-4} molaren Lösung des Platindiacetylide (**17**) in Acetonitril und etwas Chloroform (99:1) hergestellt sowie eine 5 millimolare Lösung aus Zink(II)triflat in Acetonitril. Es wurde zunächst eine Messung der reinen Platinacetylidlösung aufgenommen. Anschließend wurden vor jeder weiteren Messung 188 μ l der Zinklösung zugegeben und für jede Messung 200 μ l entnommen. Tabelle 3.19 zeigt die Zusammensetzung der Reaktionslösung für jede Messung.

Name	Zn(OTf) ₂ [mmol]	Lösung _{vor} [ml]	Konz. Pt _{vor} [nmol/ml]	Lösung _{nach} [ml]	Pt _{nach} [μ mol]	Verh. Zn/Pt
0	0	47,00	0,1	46,80	4,68	0,0
1	0,94	46,99	99,6	46,79	4,66	0,2
2	1,88	46,98	99,2	46,78	4,64	0,4
3	2,82	46,96	98,8	46,76	4,62	0,6
4	3,76	46,95	98,4	46,75	4,60	0,8
5	4,7	46,94	98,0	46,74	4,58	1,0
6	5,64	46,93	97,6	46,73	4,56	1,2
7	6,58	46,92	97,2	46,72	4,54	1,4
8	7,52	46,90	96,8	46,70	4,52	1,7
9	8,46	46,89	96,5	46,69	4,50	1,9
10	9,4	46,88	96,1	46,68	4,48	2,1
11	10,34	46,87	95,7	46,67	4,47	2,3
12	11,28	46,86	95,3	46,66	4,45	2,5

Tabelle 3.20: Aufstellung der ESI-MS-Messreihe der Synthese von **24**

Mögliche Signale, die bei der Messreihe zu finden sein könnten, wären das Signal des einfach protonierten Platindiacetylide, welches bei 959 m/z zu erwarten ist. Das Platinacetylid mit einem daran koordinierten Zinkkation würde aufgrund der zweifach positiven Ladung ein Signal bei 510 m/z zeigen. Die Verbindung mit zwei koordinierten Zinkkationen (**24**) wäre bei 270 m/z zu sehen. Die vermuteten Cluster sind bei 990 m/z, für zwei Platinacetylde verbrückt über ein Zinkkation, und 750 m/z, für drei Platinacetylde verbrückt über zwei Zinkkationen, zu erwarten. Auch denkbar wäre eine Verbindung bestehend aus drei Platinacetyliden, die oktaedrisch um ein Zinkkation angeordnet sind. Dies würde in einem Signal bei 735 m/z resultieren. Abbildung 3.92 zeigt eine Aufstellung der erhaltenen Gesamtspektren aller zwölf Messungen.

3. Ergebnisse und Diskussion

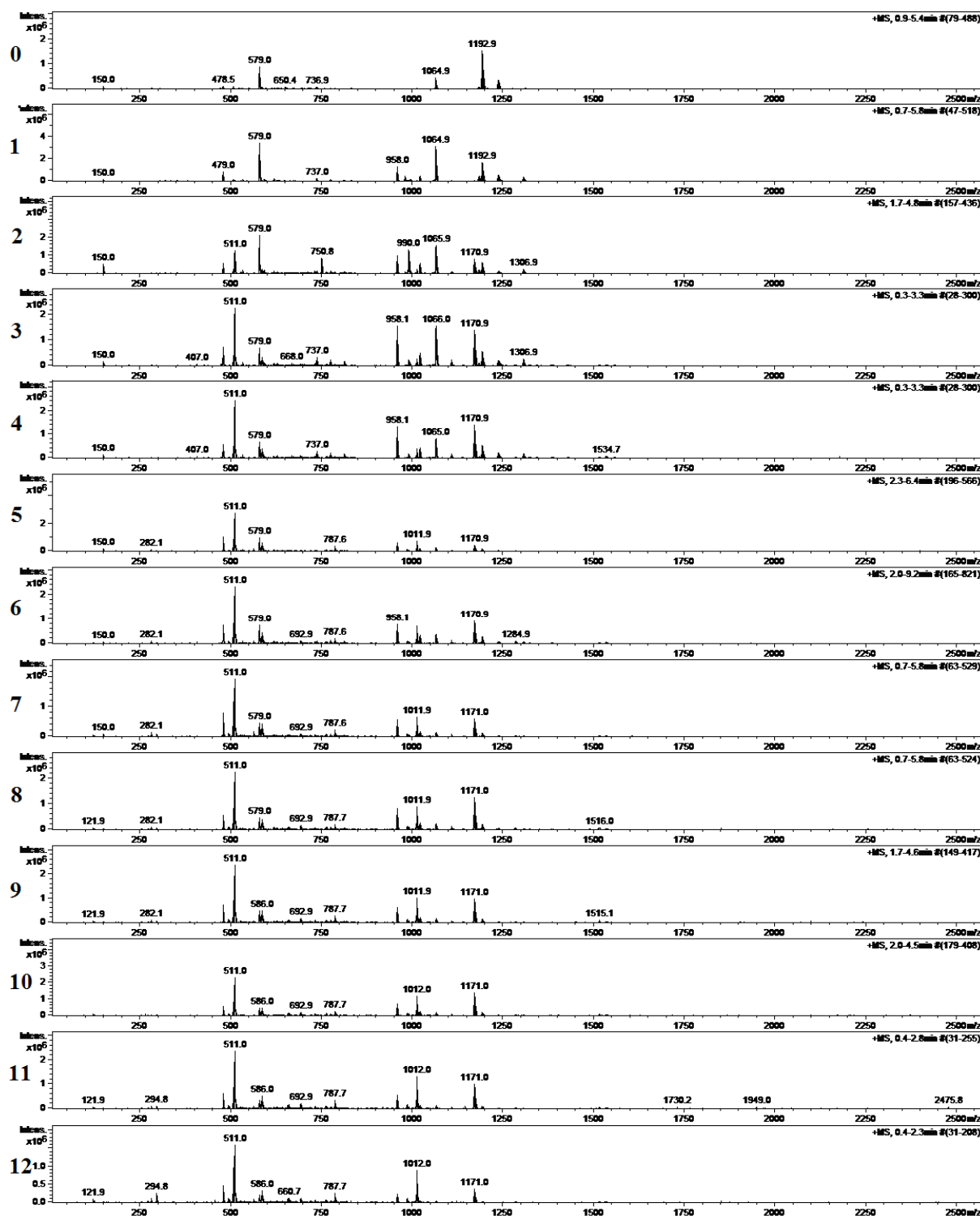


Abbildung 3.92: Gesamtspektren der ESI-MS-Messungen 0-12 von **24**

Das erwartete Signal für das protonierte Platindiacetylid bei 959 m/z sowie das für zwei Platinacetyldeinheiten verbrückt über ein Zinkkation (**25**, Abbildung 3.93) bei 990 m/z sind bei geringen Zinkmengen zu erkennen. Das Isotopenmuster des Signals dieser „zweigliedrigen“ Platinkette zeigt eine hohe Übereinstimmung mit dem der Simulation, wie Abbildung 3.95 zeigt. Ein Signalsatz für die dreigliedrige Kette bestehend aus drei Platinacetyliden verbrückt

3. Ergebnisse und Diskussion

mit zwei Zinkkationen ist allerdings nicht zu finden. Auch liefern die Spektren keinen Hinweis auf ein von drei Platinacetylidien oktaedrisch umgebenes Zinkkation. Dies widerlegt nicht zwangsläufig die Möglichkeit, dass Verbindungen dieser Art gebildet werden, da solch große und aufwendige Verbindungstypen durch den Prozess der Ionisation zerstört werden könnten. Jedoch kann so auch nicht die zeitweilige Existenz solcher Verbindungen nachgewiesen werden. Bei nahezu allen Proben fällt ein Signalsatz bei 1171.0 m/z bzw 1170.9 m/z auf. Die in Abbildung 3.94 unten dargestellte Simulation, deren Isotopenmuster dem in der Messung erhaltenen entspricht, zeigt, dass es sich hierbei um das Platinacetylid handelt, an dem ein Zinkkation koordiniert ist und auch ein Triflatanion, was zu einer einfach positiven Gesamtladung des Komplexes führt.

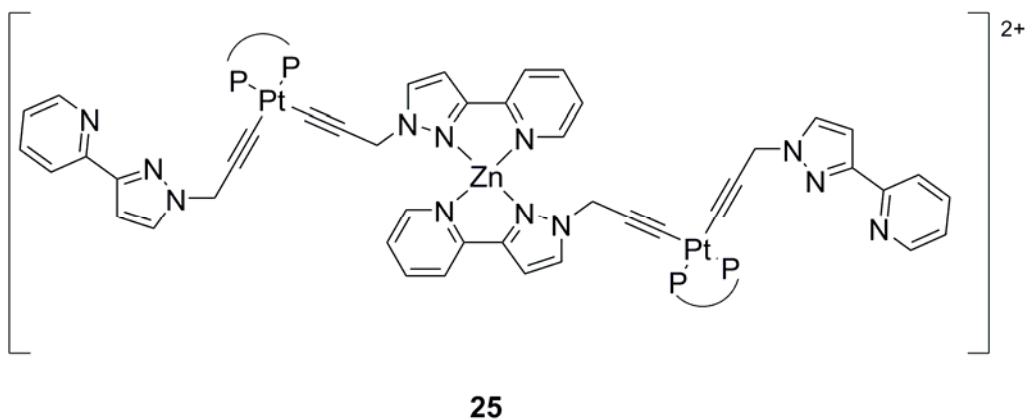


Abbildung 3.93: Zweigliedrige Kette aus Platinacetylidien verbrückt über ein Zinkkation bei 990 m/z (**25**)

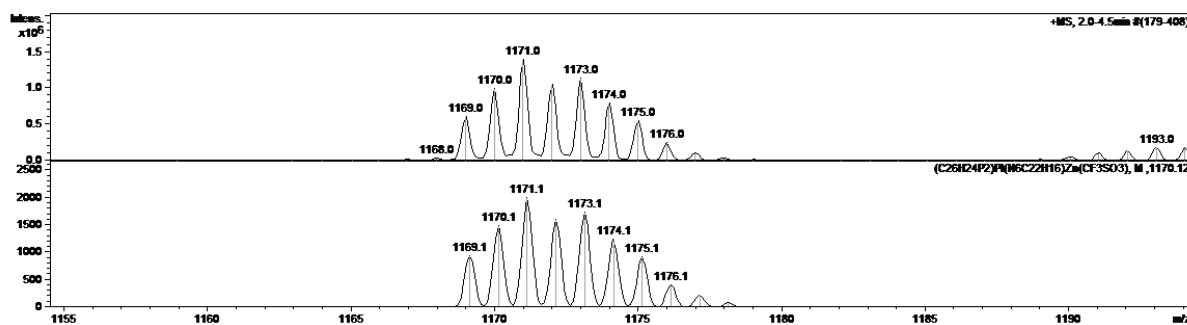


Abbildung 3.94: Isotopenmuster der Messung (oben) und Simulation (unten) zu 1171.0 m/z

3. Ergebnisse und Diskussion

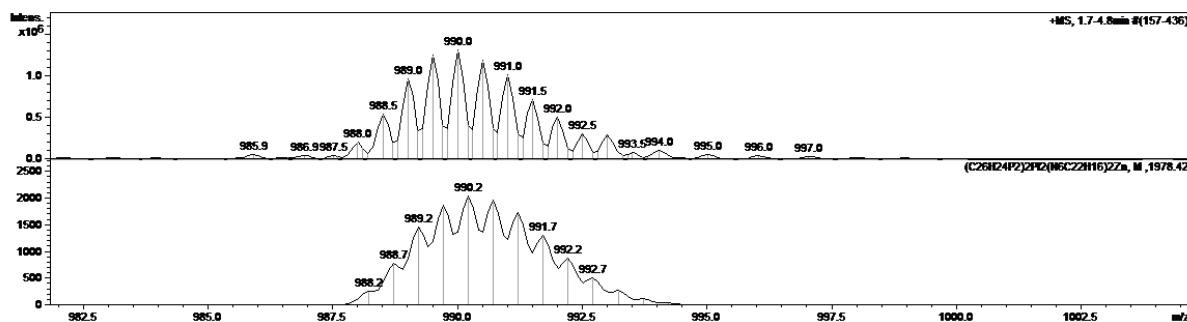


Abbildung 3.95: Isotopenmuster der Messung (oben) und Simulation (unten) zu 990.0 m/z

Ab Messung **2** ist ein Signalsatz bei 511.0 m/z zu sehen. Dies könnte sowohl einer Verbindung von Platinacetylid mit einem daran koordinierten Zink mit zweifach positiver Gesamtladung (**26**) als auch einer von zwei Platinacetyliden sein, die durch zwei Zinkkationen miteinander verbunden sind und eine vierfach positive Gesamtladung aufweist (**26'**, Abb. 3.96). Ein Vergleich mit den für beide Fälle simulierten Isotopenmustern zeigt, dass es sich um das Monomer, Verbindung **26**, handeln muss, da bei dem Dimer **26'** die hohe Ladung zu so niedrigen Abständen zwischen den Isotopen führen würde, dass ihre Amplituden zu einem eher ebenmäßigen Kurvenverlauf zusammenfallen würden, was bei dem aus der Messung erhaltenen Muster nicht der Fall ist (siehe Abb. 3.97).

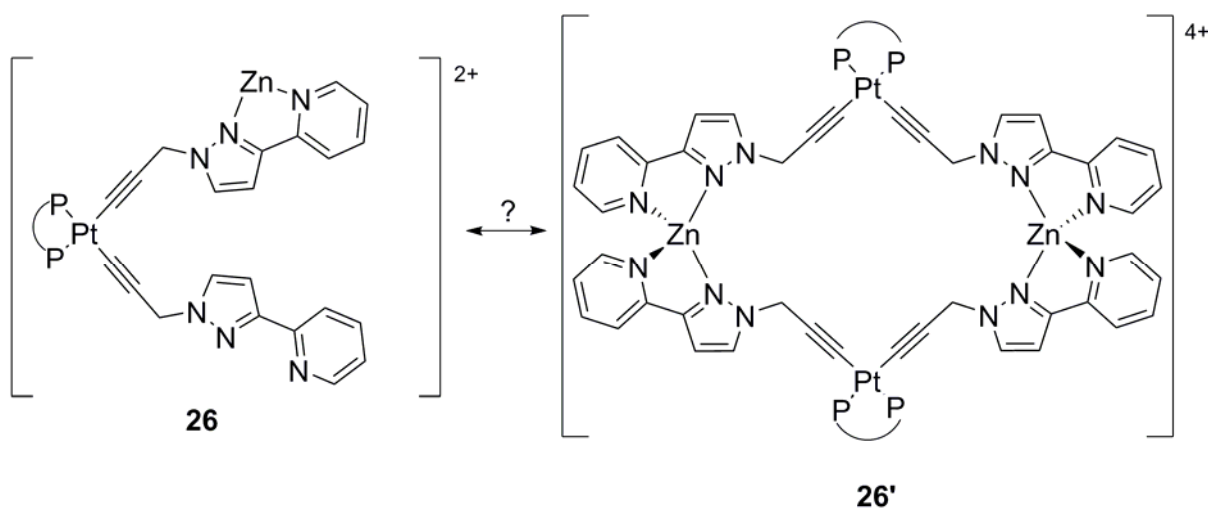


Abbildung 3.96: Denkbare Pt-Zn-Strukturen zu 511.0 m/z

3. Ergebnisse und Diskussion

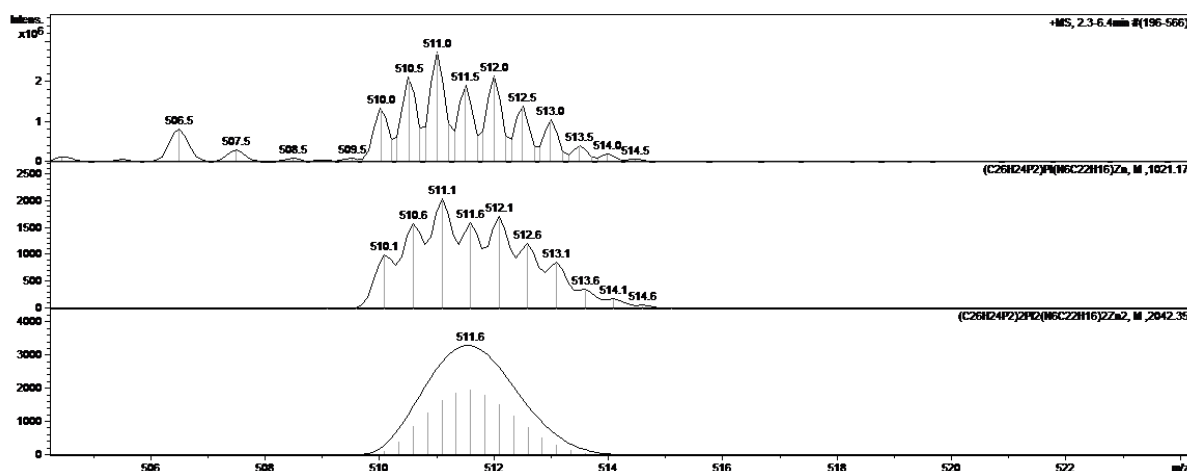


Abbildung 3.97: Isotopenmuster der Messung (oben) und Simulationen (Mitte, unten) zu 511.0 m/z

Zur weiteren Untersuchung der durch die Umsetzung von **17** und Zinktriflat erhaltbaren Verbindungen wurden mehrere Kristallisationsversuche durchgeführt, wobei sowohl Lösungen im 1:2 wie auch im 1:1-Verhältnis der Edukte hergestellt und zur Etherdiffusion gebracht wurden. Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel wurden bei fast allen Versuchen nur Pulver unterschiedlicher Farbe erhalten. Lediglich in einem Experiment konnte in Aceton eine Bildung kleiner hellgelber Kristalle beobachtet werden. Diese trübten unter Luftkontakt schnell ein, entwickelten Risse und zersplitterten, sodass die Aufnahme einer Röntgenstruktur nicht möglich war.

3.6.5 Koordination von Palladium an **4** bzw. **16**

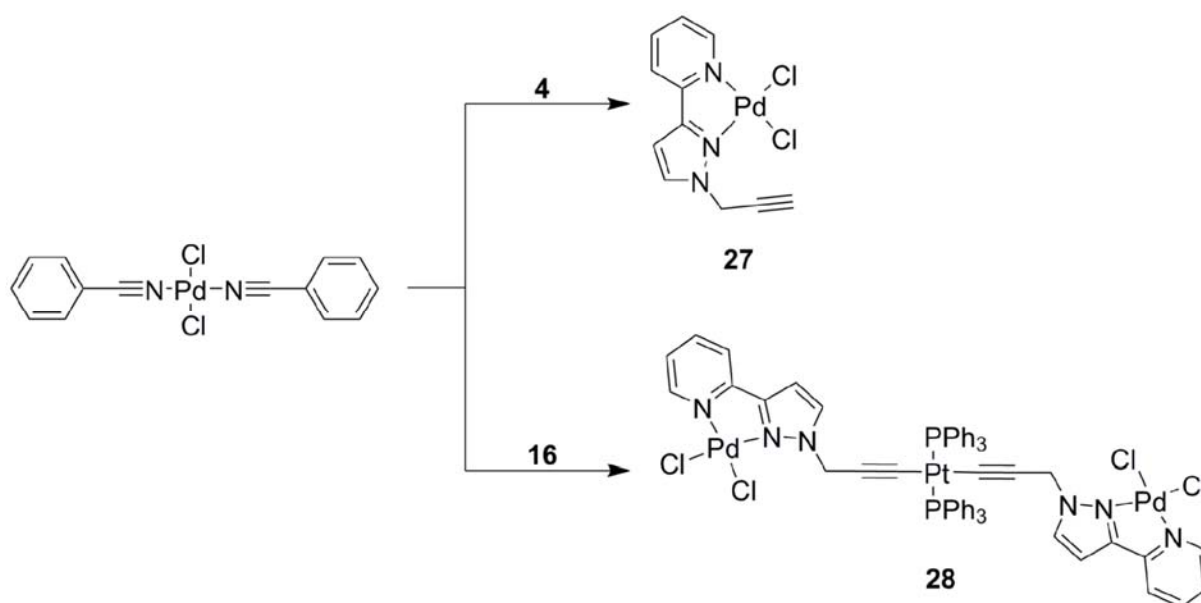


Abbildung 3.98: Synthese von **27** bzw. **28**

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Koordination von Palladium wurde zunächst mit dem freien Liganden **4** versucht (Abb. 3.98). Dazu wurde **4** mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid in äquimolarer Menge in trockenem Dichlormethan 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die orangefarbene Lösung abgezogen und der braune Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte jedoch keine Veränderung im Vergleich zum freien Liganden. Der Versuch wurde zweimal wiederholt, wobei einmal die Reaktionszeit auf 22 h verlängert wurde, das zweite Mal wurde sowohl die Reaktionszeit auf 24 h verlängert als auch eine größere Menge an Palladiumprecursor, 1.8 Äquivalente, eingesetzt. Beide Male konnten jedoch wieder nur die nicht umgesetzten Edukte nachgewiesen werden.

Zur Synthese von Verbindung **28** wurden **16** und Palladiumprecursor im Verhältnis 1:2 24 h in trockenem Acetonitril gerührt. Dabei färbte sich die anfangs gelbe Suspension beige. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte kein Hinweis auf die Bildung des gewünschten Produktes gefunden werden.

3.6.6 Koordination von Kupfer(I) bzw. Kupfer(II) an **16**

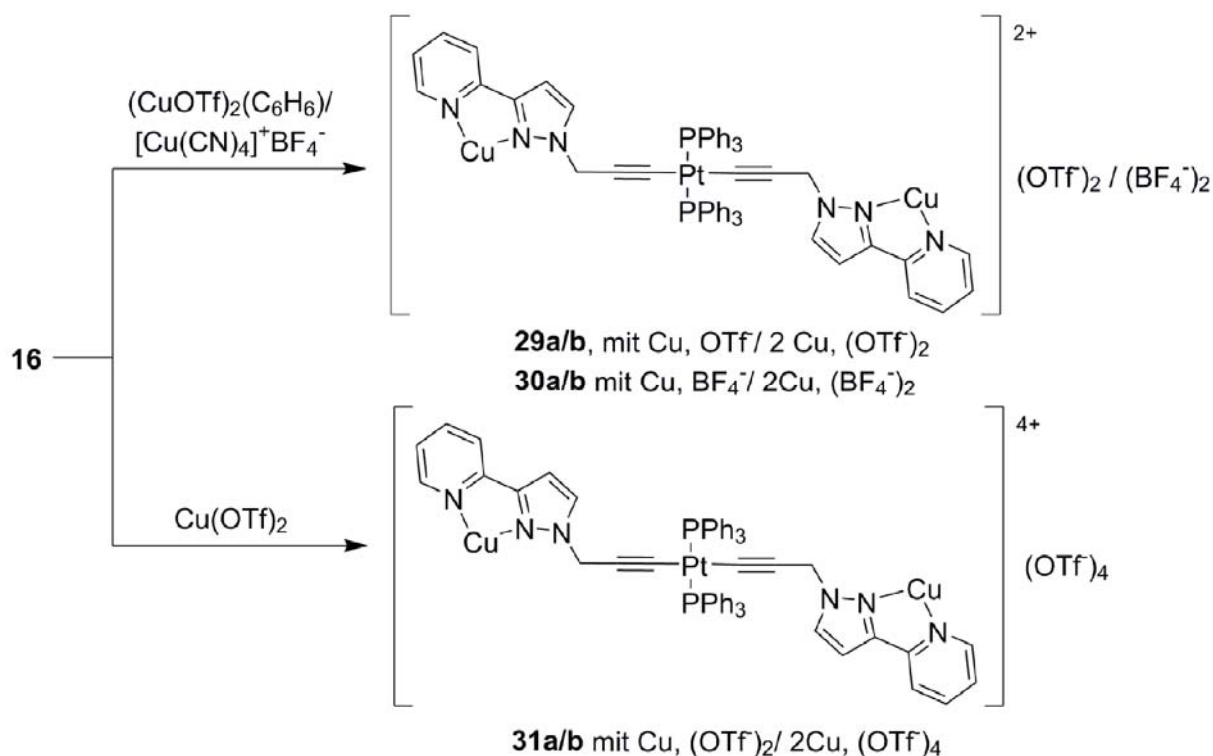


Abbildung 3.99: Synthese der Verbindungen **29-31**

3. Ergebnisse und Diskussion

Zur Koordination von Kupfer an **16** wurden drei verschiedene Kupferverbindungen herangezogen: die beiden Kupfer(I)komplexe Kupfer(I)triflat stabilisiert mit Benzol und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)tetrafluoroborat und das Kupfer(II)salz Kupfer(II)triflat (siehe Abb. 3.99).

Zunächst wurden mit jeder Kupferverbindung zwei kleine Versuchsansätze bereitet, wobei Verbindung **16** einmal mit je einem und zwei Äquivalenten Kupferverbindung zusammengegeben wurde. Dazu wurden die Kupfer(I)salze in Acetonitril gelöst und zu einer Lösung aus **16** in Deuteriochloroform gegeben. In allen vier Fällen fiel sofort ein Feststoff aus. Diese Feststoffe zeigten Farben von gelb bis hellgrün. Die Lösungsmittel wurden daraufhin abgezogen und NMR-Spektren in Deutero-DMSO gemessen. Die erhaltenen ^1H -NMR-Spektren zeigten nur Signale sehr geringer Intensität. Zwar ist jeweils ein schwaches Signal bei knapp über 9.00 ppm zu sehen, was auf eine Koordination des Kupfers an die freien Stickstoffatome hindeutet, jedoch zeigen die übrigen Signale im aromatischen Bereich einen viel zu hohen Integrationsbetrag im Vergleich zu denen bei über 9 ppm, sodass es sich wohl hauptsächlich um die nichtumgesetzten Edukte handelt. Auch zeigen die NMR-Spektren verbreiterte Signale, was auf die Anwesenheit paramagnetischer Verbindungen hinweist. Alles in allem kann hier nicht von einer erfolgreichen Synthese gesprochen werden. Die Koordinationsversuche mit Kupfer(II) wurden analog durchgeführt, jedoch kamen hier als Lösungsmittel anstelle von Acetonitril und Deuteriochloroform Dichlormethan und Aceton zum Einsatz. Auch hier fiel in beiden Fällen ein Feststoff aus. Da eine NMR-spektroskopische Untersuchung bei Cu^{2+} , das mit einer Konfiguration von d^9 vorliegt, aufgrund des Paramagnetismus nicht sinnvoll ist, wurden von den filtrierten und mit Ether gewaschenen und getrockneten Feststoffen Elementaranalysen gemessen.

	C	H	N
Theoriewerte	49.85	3.21	5.81
Messwerte	42.53	3.05	5.03
31a + 4.15 CH₂CL₂	42.85	3.04	4.67

Tabelle 3.21: Elementaranalyseergebnisse zu **31a**

Tabelle 3.20 zeigt die Elementaranalyseergebnisse zur Umsetzung mit einem Äquivalent Kupfer(II). Die Messwerte weichen sehr stark von den Theoriewerten ab. Mit einem noch hohen Gehalt an Dichlormethan, genauer gesagt mit 4.15 Äquivalenten, lassen sich Ergebnisse berechnen, die den gemessenen sehr nahe kommen. Jedoch war die Probe vorher sehr lange im Ölpumpenvakuum getrocknet worden, sodass die Glaubwürdigkeit dieses Ergebnisses sehr

3. Ergebnisse und Diskussion

fraglich ist, zumal weiteres Trocknen zu keiner weiteren Veränderung der Messergebnisse führt.

Die Umsetzung mit zwei Kupferäquivalenten liefert ebenfalls elementaranalytische Messergebnisse (Tabelle 3.21), die sehr große Abweichungen von der Theorie zeigen. Hier können durch Einberechnung der verwendeten Lösungsmittel keine Ergebnisse erhalten werden, die den Messwerten entsprechen könnten.

	C	H	N
Theoriewerte	41.20	2.68	4.65
Messwerte	37.38	3.07	5.61

Tabelle 3.22: Elementaranalyseergebnisse zu **31b**

Auch bei weiteren Versuchen mit anschließender Etherdiffusion konnte kein besseres Ergebnis erzielt werden.

3.7 Synthese von 2,6-Bis(1(prop-2-yn-1-yl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (**34**)

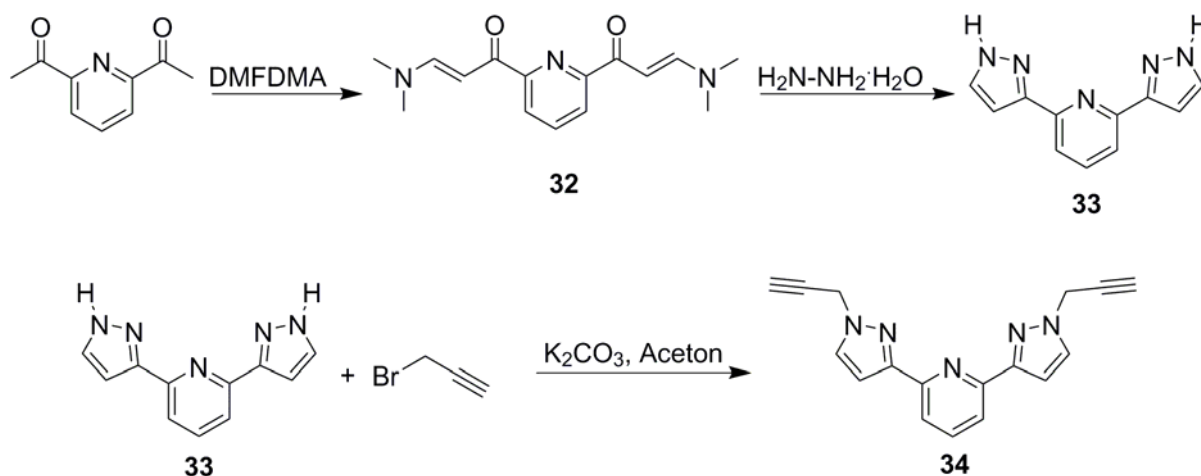


Abbildung 3.100: Synthese von **34**

Die Synthese des zweiten Liganden, Verbindung **34**, wurde analog zu der von **4** durchgeführt (vgl. Abb. 3.100). In einer Kondensationsreaktion wird unter Methanolfreisetzung aus 2,6-Diacetylpyridin und DMFDMA 1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(3-(dimethylamino)prop-2-en-1-on), Verbindung **32**, hergestellt. Dies wird in einer Ringschlussreaktion mit Hydrazinhydrat zu 2,6-Di(1H-pyrazol-3-yl)pyridin (**33**) umgesetzt. Im letzten Schritt wird **33** zweifach deprotoniert und das daraus entstehende Dinucleophil startet durch einen Angriff an der Methylen-

3. Ergebnisse und Diskussion

gruppe des Propargylbromids eine S_N2 -Reaktion. Dies geschieht an beiden deprotonierten Stickstoffatomen, sodass letztlich Verbindung **34** entsteht.

3.7.1 Synthese von **32**

Für die Synthese von **32** wurden 2,6-Diacetylpyridin und DMFDMA im Verhältnis 1:2 refluxiert. Nach 3 h war aus der orangefarbenen Lösung eine nahezu feste rot-orangefarbene Suspension geworden. Das Heizen wurde daraufhin eingestellt und der Feststoff abfiltriert. Auch hier wurde der erhaltene Feststoff in einem Gemisch aus Pentan und Diethylether (4:1) gerührt, was jedoch weder bei dem Lösungsmittelgemisch noch bei dem Feststoff eine sichtbare Veränderung hervorrief. Nach erneuter Filtration und Trocknen des Feststoffs wurde das Produkt in Form eines gelben Feststoffs mit einer Ausbeute von 60 % erhalten.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.101) zeigen die Methylgruppen wegen der gehinderten Rotation um die C-N-Bindung zwei verschiedene Singulets bei 2.97 und 3.17 ppm. Die olefinische C-H-Gruppe, an die die Aminogruppe bindet, zeigt ein Dublett bei 6.12 ppm. Die *meta*-H-Atome des Pyridins sind mit einem Dublett bei 8.19 ppm zu sehen. Von 7.87 bis 7.92 ppm sind Signale zu sehen, die zu dem Olefinproton in Nachbarschaft zu der Carbonylgruppe sowie zu dem *para*-Pyridinylproton gehören. Für ersteres wäre ein Dublett, für zweiteres ein Triplet zu erwarten. Die Signale bei 7.92 und 7.89 ppm könnten das Dublett für das olefinische Proton sein, die höhere Intensität des rechten Signals lässt einen Dacheffekt in Richtung des Dubletts des anderen Olefinprotons vermuten, mit dem eine Kopplung stattfindet. Die beiden Signale bei 7.87 und 7.90 ppm hingegen zeigen einen Dacheffekt in Richtung des Dubletts der *meta*-Pyridinylprotonen. Unter der Annahme, dass sich der Mittelpeak des erwarteten Triplets mit dem Signal von 7.89 ppm überlagert ist, würde sich eine Kopplungskonstante von 7.60 Hz ergeben, genau dem Betrag, den auch die Kopplungskonstante des Dubletts von 8.19 ppm besitzt. Die Überlagerung der Signale lässt eine genaue Analyse nicht zu, um diese Vermutungen zu bestätigen, sodass dieser Signalsatz als Multiplett zu bezeichnen ist.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.102) sind bei 37.2 und 45.2 ppm die Signale der Methylgruppen zu sehen. Das Olefin-C-Atom, das an die Carbonylgruppe bindet, zeigt sich bei 91.5 ppm. Die Kohlenstoffatome des Pyridinrings liefern Signale bei 123.7 ppm für die *para*-, bei 137.5 ppm für die *meta*- und bei 154.6 ppm für die *ortho*-Position. Das bei 154.7 ppm befindliche Signal ist den Olefin-C-Atomen in Nachbarschaft zu den Aminogruppen zuzuordnen. Die Carbonylgruppen sind bei 186.9 ppm zu sehen.

3. Ergebnisse und Diskussion

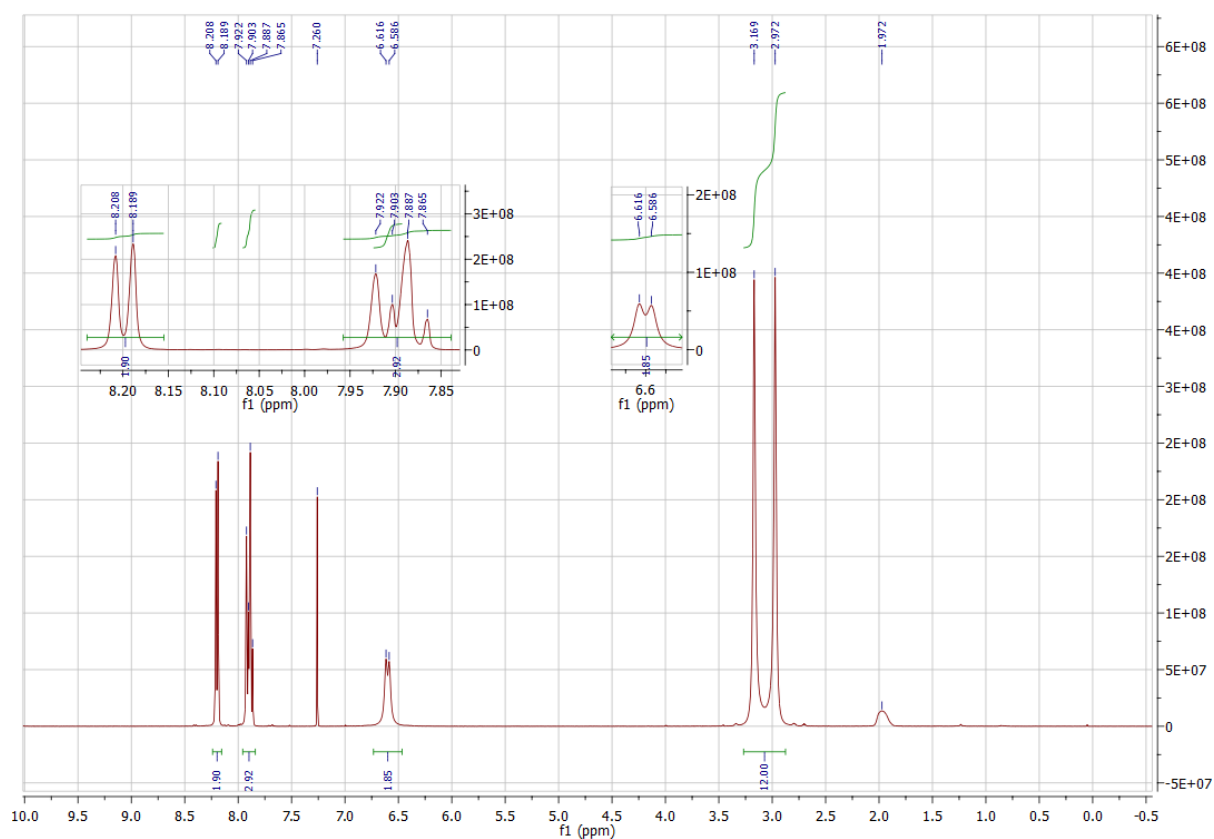


Abbildung 3.101: ¹H-NMR-Spektrum von **32**

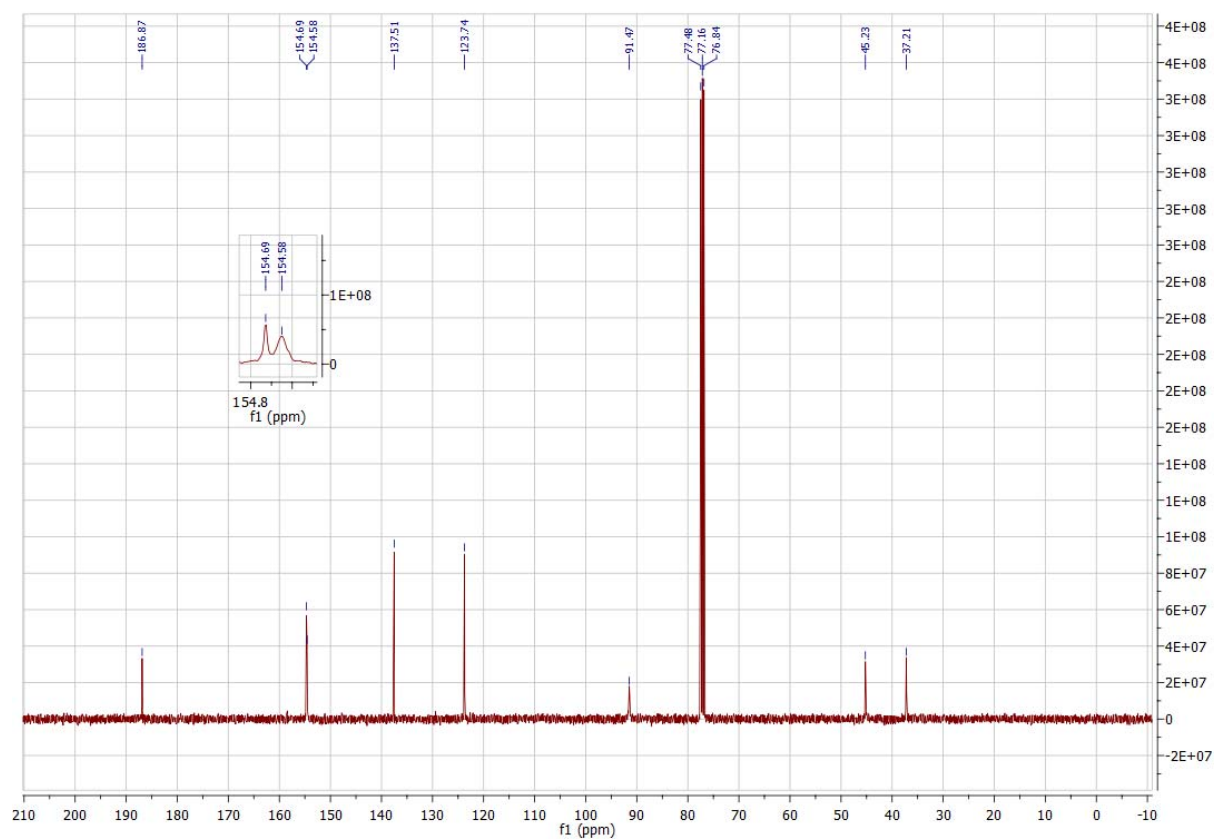


Abbildung 3.102: ¹³C-NMR-Spektrum von **32**

3. Ergebnisse und Diskussion

Im IR-Spektrum (Abb. 3.103) sind mehrere Signale der aromatischen C-H-Valenzschwingungen bei 3100, 3055 und 3004 cm^{-1} zu erkennen. Bei 2989, 2911 und 2809 cm^{-1} liegen die alkynylischen Signale der CH_3 -Gruppen. Bei 2545 und 2431 cm^{-1} zeigen sich sehr schwache Signale, die den Gruppen des Typs R_3NH^+ zugeordnet werden könnten, die durch Tautomerie an den Amingruppen gebildet werden können. Die aromatischen C-N-Bindungen zeigen sich bei 1536 und 1583 cm^{-1} . Die Signale bei 1645 und 1631 cm^{-1} sind den C-O-Doppelbindungen zuzuordnen. Die C-C-Doppelbindung ist bei 897 cm^{-1} zu sehen. Das Signal bei 783 cm^{-1} zeigt drei benachbarte aromatische C-H-Bindungen an.

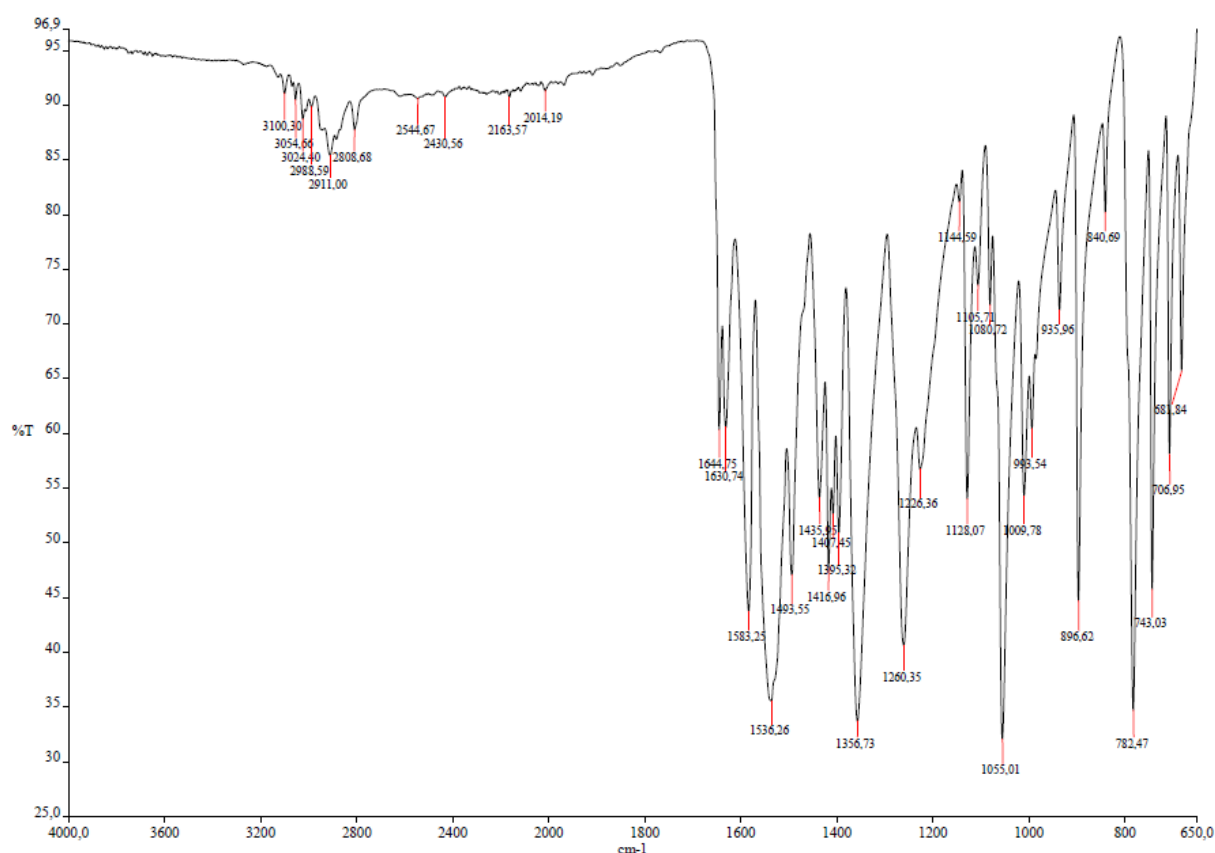


Abbildung 3.103: IR-Spektrum von **32**

Die erhaltenen Elementaranalyseergebnisse zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den für diese Verbindung berechneten Werten, wie an Tabelle 3.22 zu erkennen ist. Die gewünschte Verbindung wurde also erfolgreich und in hoher Reinheit synthetisiert.

	C	H	N
Theoriewerte	65.91	7.01	15.37
Messwerte	65.83	6.93	15.30

Tabelle 3.23: Elementaranalyseergebnisse zu **32**

3. Ergebnisse und Diskussion

3.7.2 Synthese von **33**

Für die Synthese des 2,6-Dipyrazolylpyridins (**33**) wurden **32** und Hydrazinmonohydrat im Verhältnis 1:5.4 6.5 h lang refluxiert. Dabei wurde die anfangs orangefarbene Lösung schnell zu einer farblosen Lösung mit weißem Niederschlag. Während des Abkühlens fiel weiterer Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert und mit Ethanol nachgewaschen. Das Produkt wurde in Form eines weißen Pulvers mit einer Ausbeute von 78 % gewonnen.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.104) sind aufgrund der Tautomerie, die es erlaubt, dass beide Pyrazolylstickstoffatome das Proton tragen können, zwei verschiedene Signale für die N-H-Bindungen zu sehen. Dabei handelt es sich um Singulettts bei 13.09 und 13.55 ppm. Die sieben aromatischen H-Atome liefern ein Multiplett bei 6.98 bis 7.90 ppm, dessen Signale sich nicht auf die einzelnen Protonen auftrennen lassen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.105) zeigen die tertiären Pyrazolyl-C-Atome Signale bei 103.6 ppm für das in 4-Position und bei 129.9 ppm für das in 5-Position. Die *meta*-Pyridinylkohlenstoffatome sind bei 118.3 ppm zu sehen, das *para*-ständige bei 140.4 ppm. Das quartäre C-Atom des Pyrazolrings wird bei 147.3 ppm detektiert, das des Pyridins bei 151.3 ppm. Die Abbildungen 3.106 und 3.107 zeigen die zugehörigen 2D-NMR-Spektren.

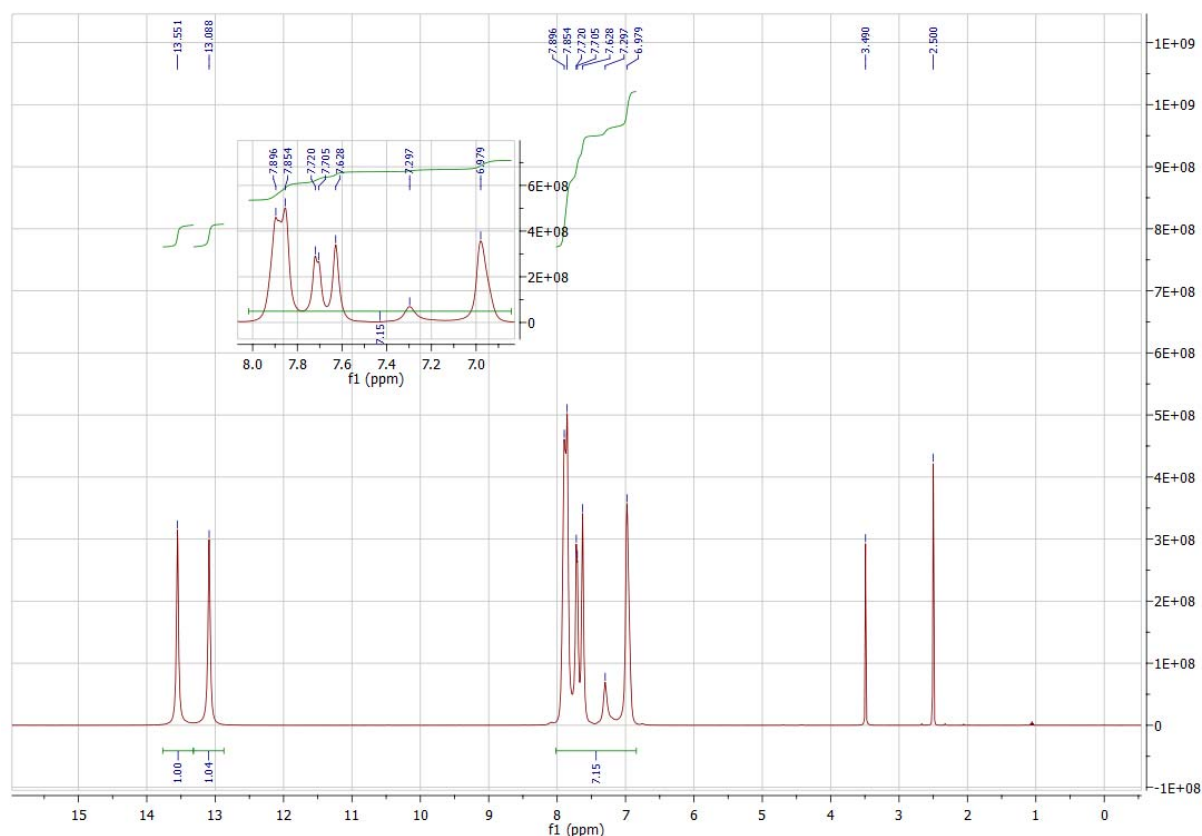


Abbildung 3.104: ^1H -NMR-Spektrum von **33**

3. Ergebnisse und Diskussion

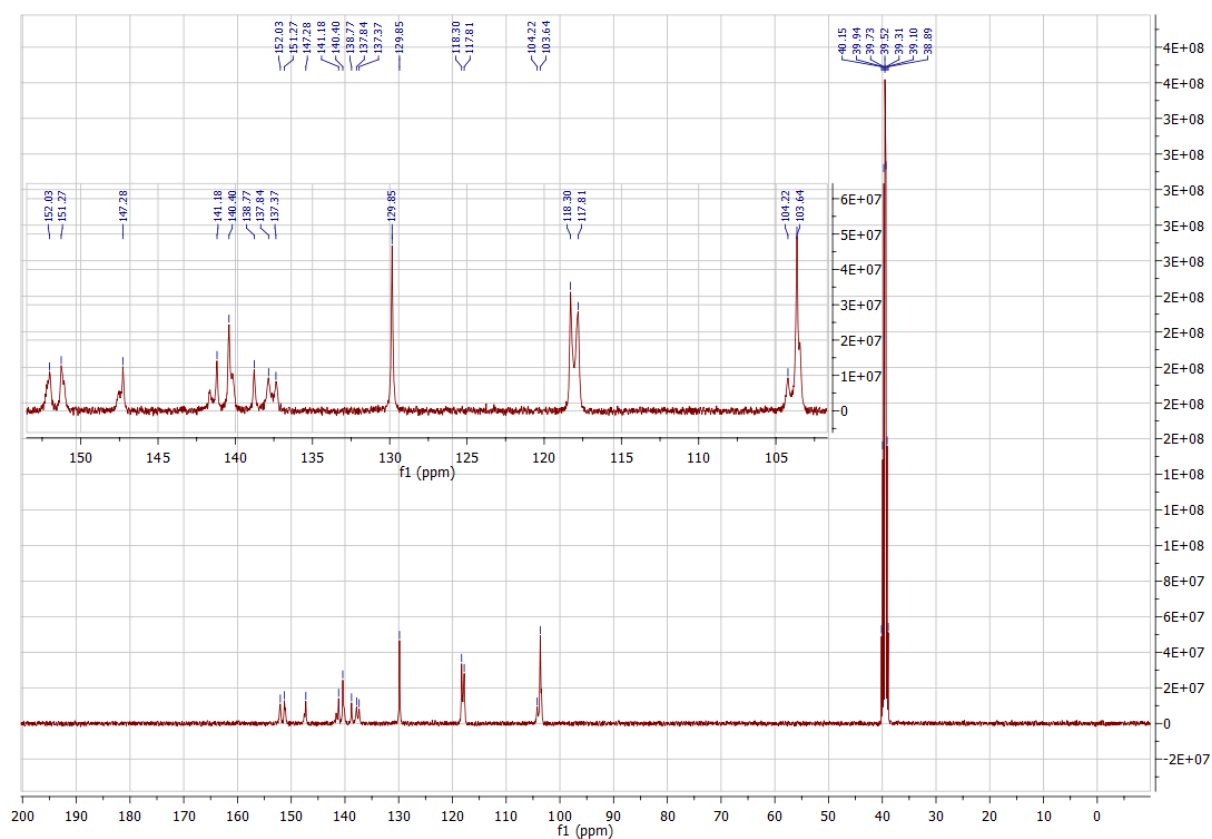


Abbildung 3.105: ^{13}C -NMR-Spektrum von **33**

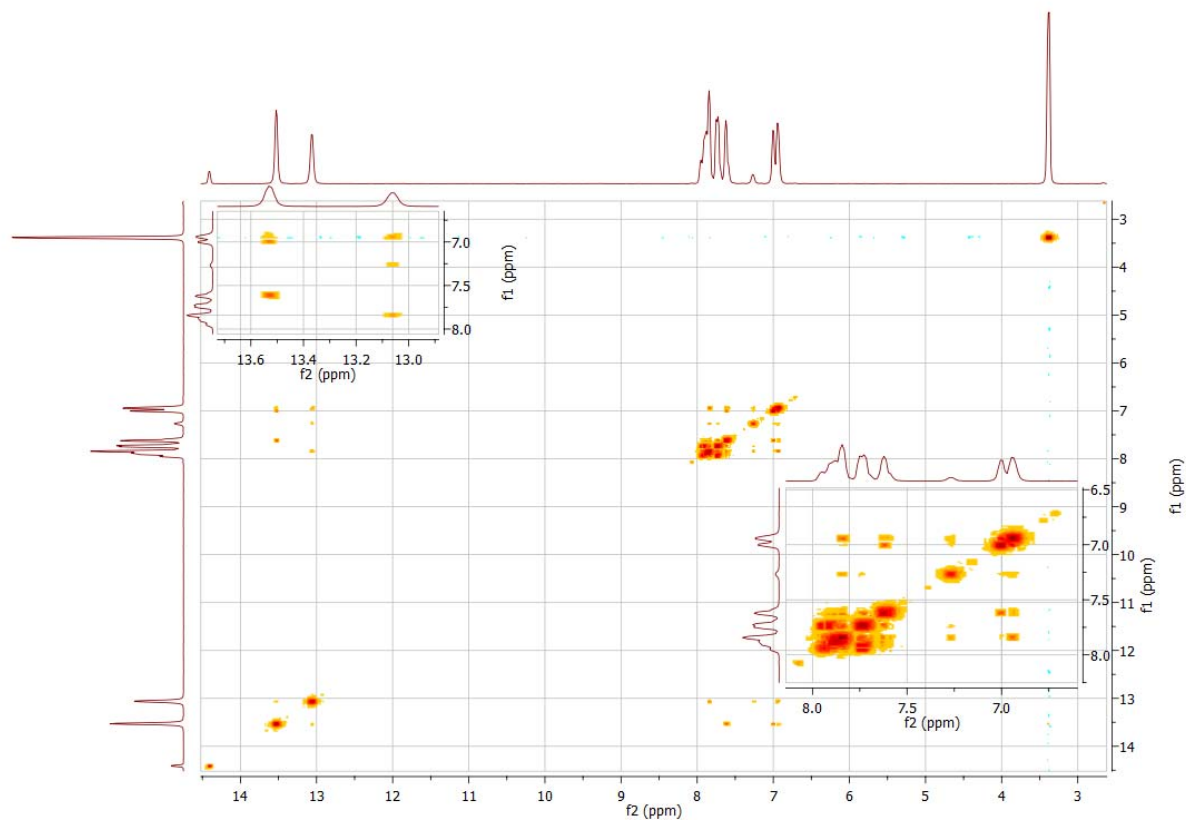


Abbildung 3.106: HH-Cosy-NMR-Spektrum von **33**

3. Ergebnisse und Diskussion

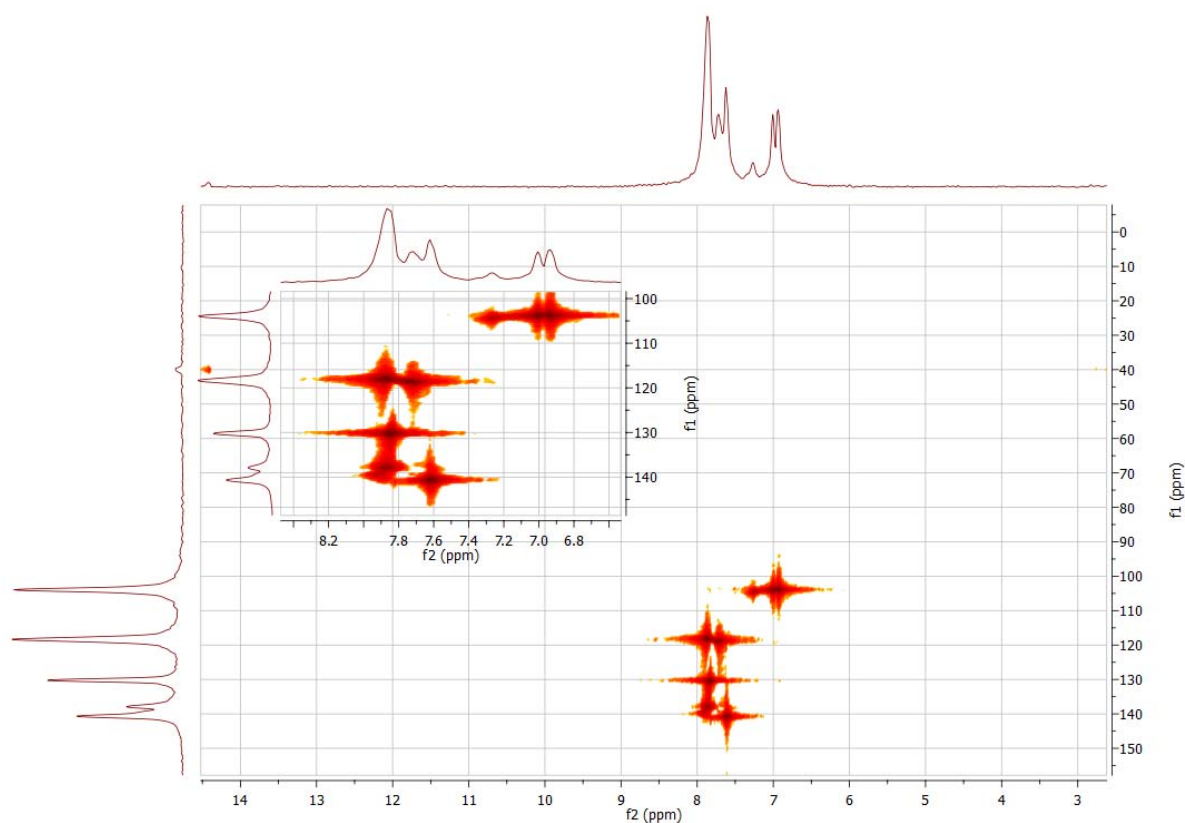


Abbildung 3.107: HMQC-NMR-Spektrum von **33**

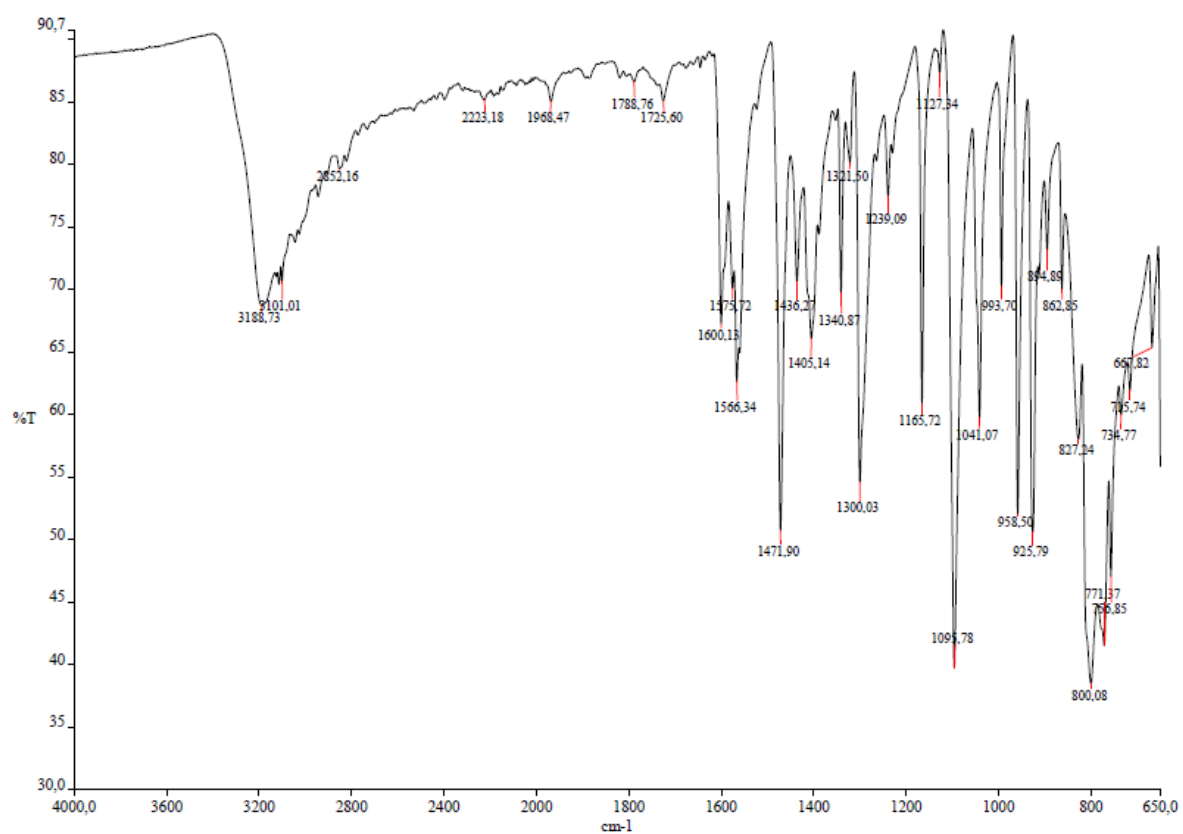


Abbildung 3.108: IR-Spektrum von **33**

3. Ergebnisse und Diskussion

Das IR-Spektrum (Abb. 3.108) zeigt bei 3189 cm^{-1} ein Signal der N-H-Bindungen, bei 3101 cm^{-1} eines der aromatischen C-H-Bindungen. Bei 1566 cm^{-1} zeigen sich aromatische C-N-Bindungen und bei 800 cm^{-1} drei benachbarte aromatische C-H-Bindungen.

Die Elementaranalyseergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Theoriewerten der gewünschten Verbindung (siehe Tabelle 3.23). Verbindung **33** wurde also erfolgreich und in hoher Reinheit gewonnen.

	C	H	N
Theoriewerte	62.55	4.29	33.16
Messwerte	62.27	4.33	32.84

Tabelle 3.24: Elementaranalyseergebnisse zu **33**

3.7.3 Synthese von **34**

Für die zweifache Propargylierung von **33** wurde dieses mit 3.2 Äquivalenten Propargylbromid und 5.0 Äquivalenten Kaliumcarbonat über Nacht in Aceton refluxiert. Dabei wurde die anfangs champagnerfarbene Suspension gelb. Das entstandene Salz wurde abfiltriert, und das nach Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat erhaltene gelbe Öl wurde mittels MPLC aufgereinigt. Dabei wurde eine Trennung in vier Fraktionen erzielt, wobei die erste Fraktion die meiste Substanz enthielt. Nach NMR-spektroskopischer Untersuchung stellte sich heraus, dass es sich bei der ersten Fraktion um reine Verbindung **34** handelte, bei der zweiten und dritten um ein Gemisch aus **34** und verschiedenen Nebenprodukten, wie z.B. durch Propargylierung am anderen Pyrazolylstickstoffatom und/ oder einfacher Propargylierung. Die letzte Fraktion konnte als einfach propargyliertes Produkt von **33** identifiziert werden (**35**). Die Produktmischungen aus Fraktion 2 und 3 erneut säulenchromatographisch aufzutrennen, erschien aufgrund der geringen Mengen dieser Fraktionen nicht sinnvoll. Somit ist die Synthese von **34** weniger aufwendig als die von **4**, da hier vor Einsatz der MPLC keine manuelle Vorsäule in Betrieb genommen werden muss, jedoch ist die Ausbeute an reiner Verbindung **34**, das den größten Teil an erhaltenen Produkten ausmachte, mit nur 12 % sehr gering. Möglicherweise muss die Reaktionszeit zur Verbesserung der Ausbeute merklich erhöht werden. Dies kann in fortführenden, auf diese Arbeit aufbauenden Experimenten überprüft werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.109) ist das Alkynylproton mit einem Triplet bei 2.53 ppm zu sehen. Die Methylengruppe zeigt ein Dublett bei 5.02 ppm. Das Dublett bei 7.07 ppm ist dem 4-Pyrazolyl-H-Atom zuzuordnen, das bei 7.69 ppm seinem Nachbar. Das *para*-ständige Pyridinylproton zeigt zwei sich überlagernde Dubletts bei 7.74 und 7.76 ppm. Für die *meta*-Pyridinylprotonen ist ein Dublett bei 7.86 ppm zu sehen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.110) zeigt bei 42.0 ppm ein Signal für die Methylengruppe. Das terminale Alkynylkohlenstoffatom ist bei 75.0 ppm zu sehen, das innere bei 76.8 ppm. Die tertiären Pyrazolyl-C-Atome zeigen Signale bei 105.5 ppm für das in 4-Position und 137.2 ppm für das in 5-Position. Die *meta*-Pyridinylkohlenstoffatome befinden sich bei 118.9 ppm. Bei tieferem Feld zeigt sich das *para*-ständige mit 137.2 ppm. Das quartäre Pyrazolyl-C-Atom liefert ein Signal bei 151.6 ppm, das des Pyridins bei 152.7 ppm. Die Zuteilung wurde mit Hilfe der in Abbildungen 3.111 und 3.112 dargestellten 2D-NMR-Spektren getroffen.

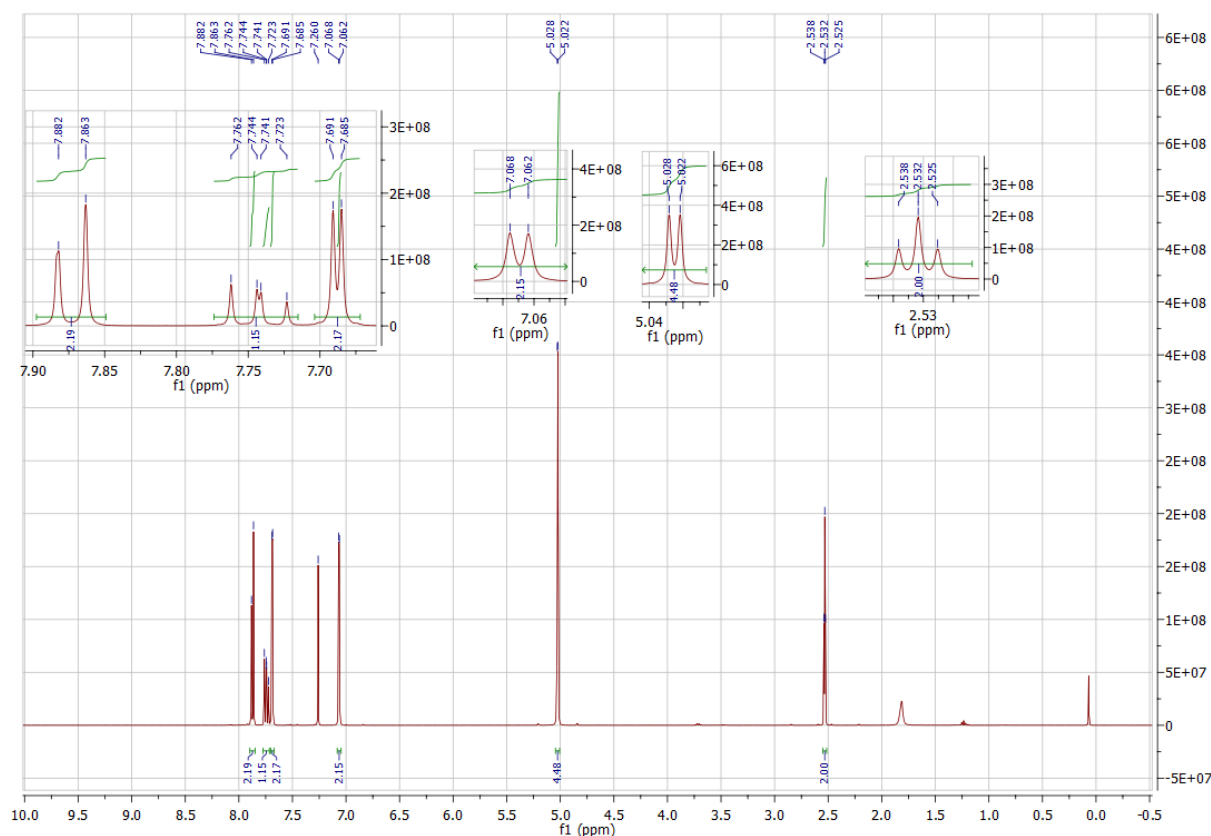


Abbildung 3.109: ^1H -NMR-Spektrum von **34**

3. Ergebnisse und Diskussion

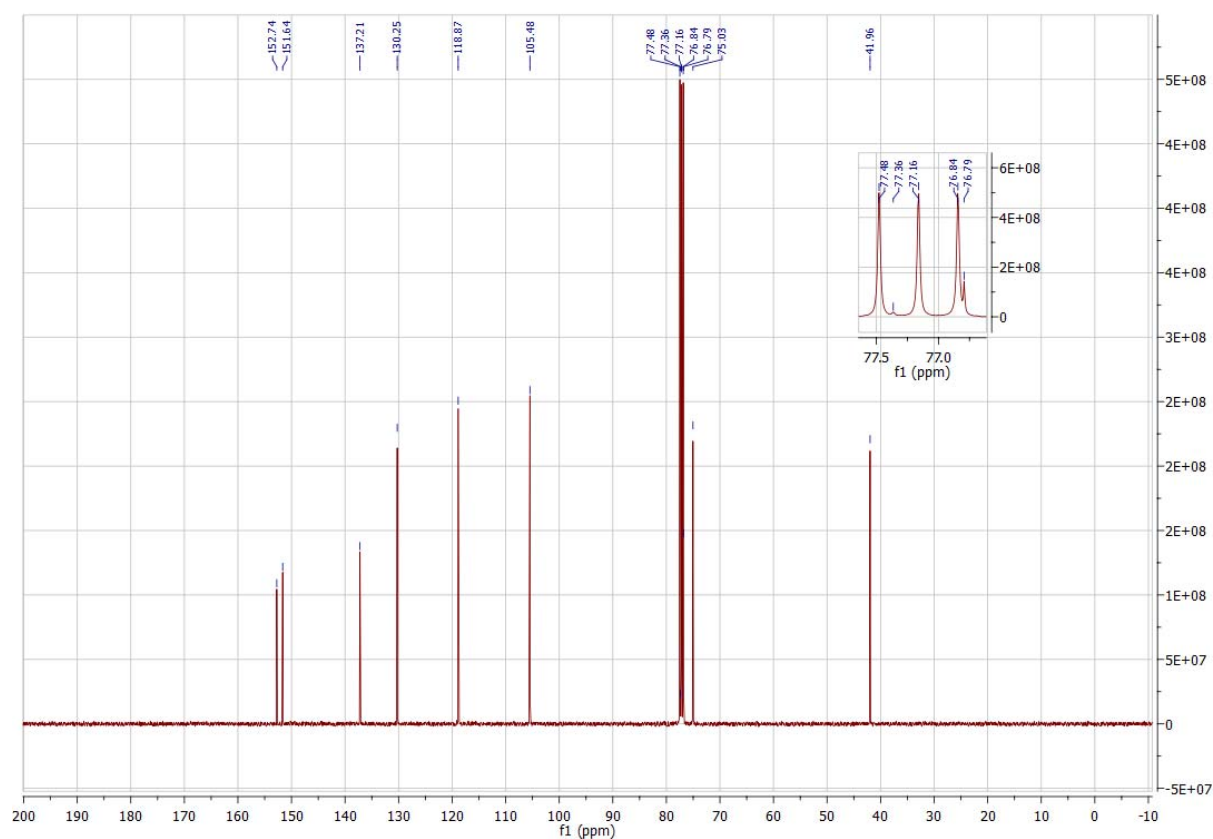


Abbildung 3.110: ^{13}C -NMR-Spektrum von **34**

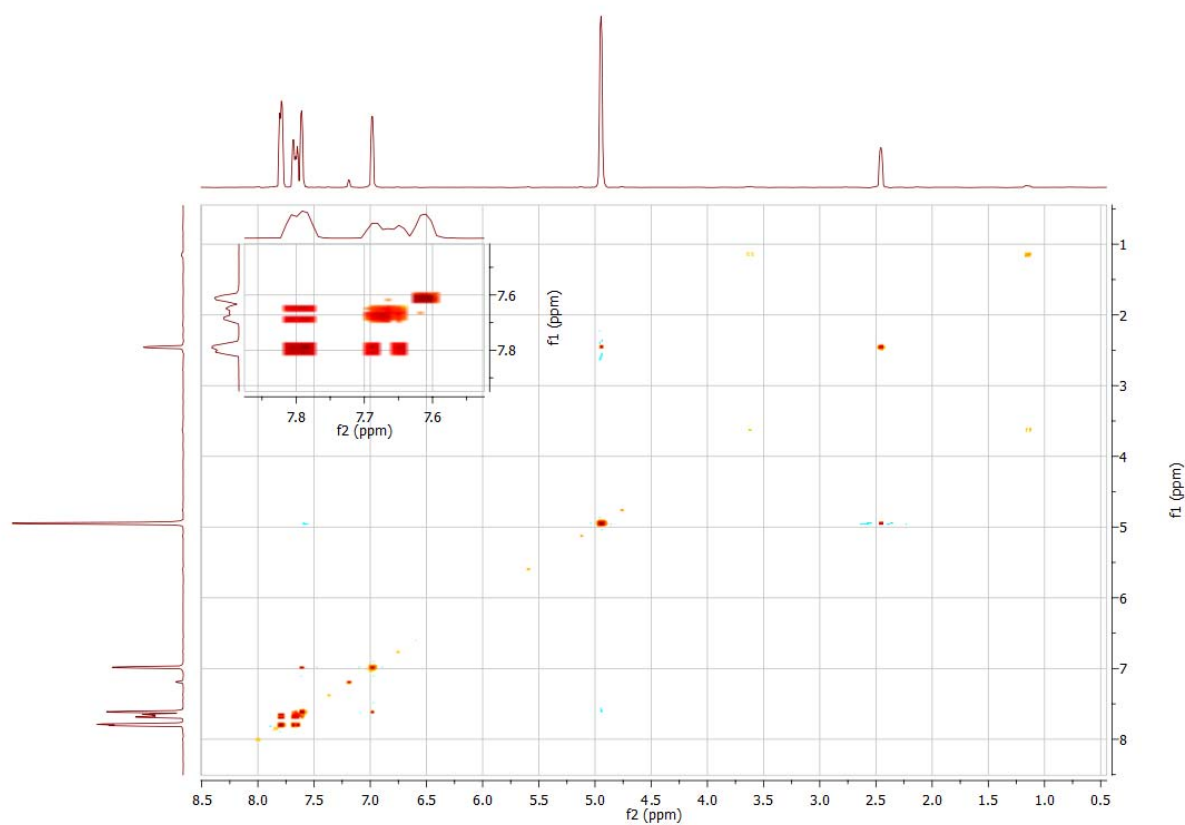


Abbildung 3.111: HH-Cosy-NMR-Spektrum von **34**

3. Ergebnisse und Diskussion

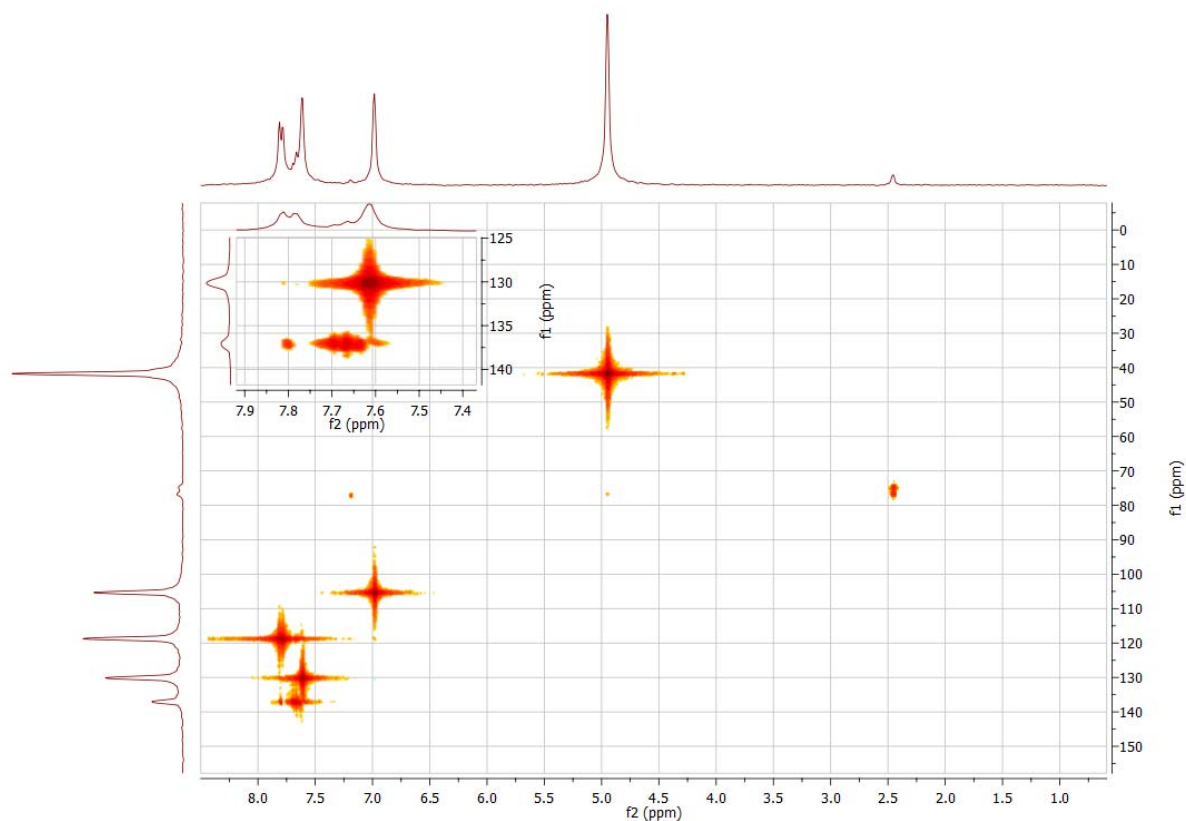


Abbildung 3.112: HMQC-NMR-Spektrum von **34**

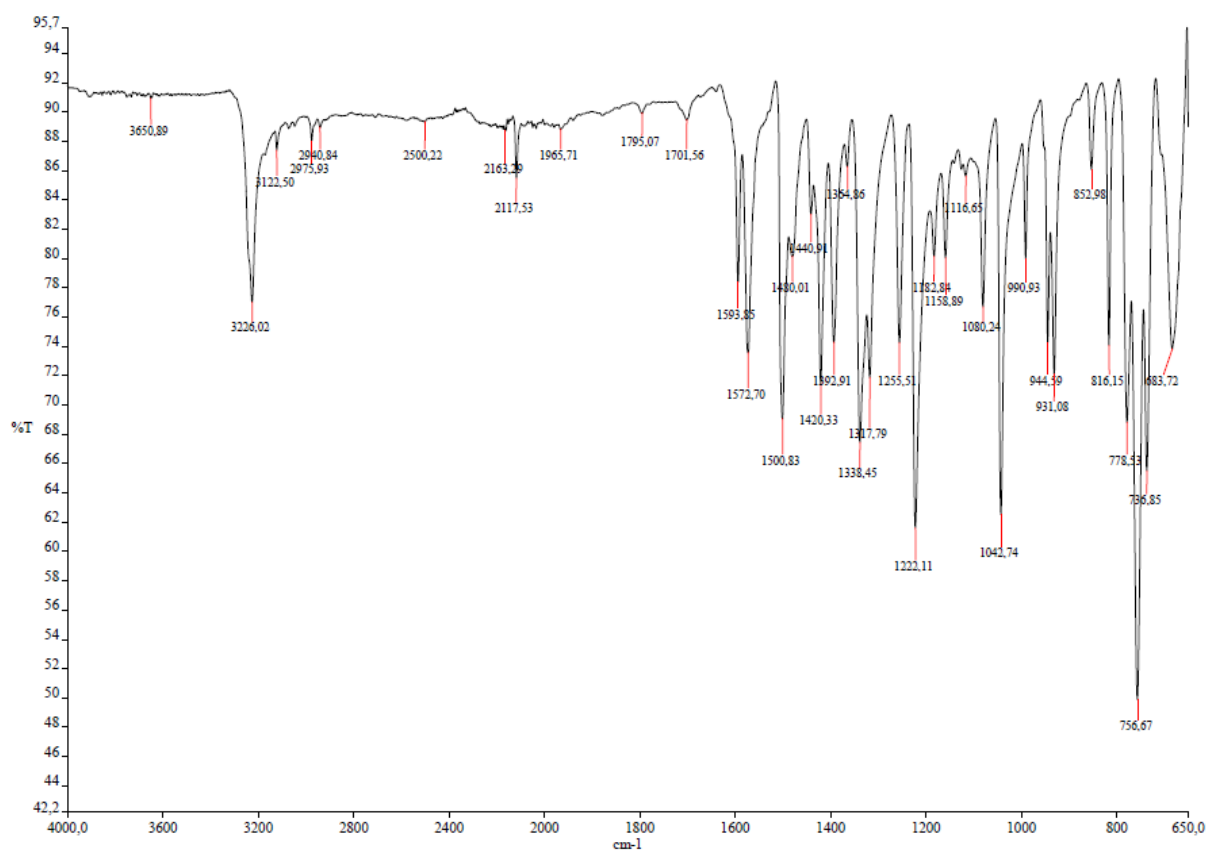


Abbildung 3.113: IR-Spektrum von **34**

3. Ergebnisse und Diskussion

Das IR-Spektrum (Abb. 3.113) zeigt ein Signal der C≡C-H-Valenzschwingungen bei 3236 cm⁻¹. Bei 3124 cm⁻¹ ist eine Bande geringer Intensität für die aromatischen C-H-Bindungen zu sehen. Die Signale der CH₂-Gruppen befinden sich bei 2976 und 2941 cm⁻¹. Ein weiteres Signal der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung liegt bei 2118 cm⁻¹. Die aromatischen C-N-Bindungen sind mit Signalen bei 1594, 1573 und 1501 cm⁻¹ zu sehen. Das Signal bei 757 cm⁻¹ weist auf drei benachbarte aromatische C-H-Bindungen hin.

Die elementaranalytische Untersuchung, deren Ergebnisse in Tabelle 3.24 aufgeführt sind, zeigt zwar Abweichungen von den Theoriewerten, doch liegen diese noch im tolerierbaren Bereich. Diese Ergebnisse und die erhaltenen Spektren belegen die erfolgreiche Synthese von **34**.

	C	H	N
Theoriewerte	71.07	4.56	24.37
Messwerte	70.54	4.92	24.04

Tabelle 3.25: Elementaranalyseergebnisse zu **34**

Die Abbildungen 3.115 bis 3.118 zeigen die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung eines der Produktgemische, Fraktion 3. Im ¹H-NMR-Spektrum ist bei genauer Betrachtung des Triplets bei 2.45 ppm eine Unregelmäßigkeit zu erkennen. Die rechte Außenamplitude besitzt eine höhere Intensität als die linke. Darüberhinaus zeigt sie keinen ebenmäßigen Abfall zur Baseline hin, vielmehr zeigt sich hier ein weiteres, schwaches Signal. Diese Punkte lassen erahnen, dass sich hier ein zweites, intensitätschwächeres Triplet verbirgt, das zu einem großen Teil von dem stärkeren Signalsatz überlagert wird. Ein deutlicher Beweis dafür, dass hier zwei verschiedene Verbindungen vorliegen, sind die zwei Dubletts bei 4.99 und 5.48 ppm, die je einer Methylengruppe zweier verschiedener Verbindungen zuzuordnen sind. Auch hier sind die Intensitäten der beiden Signalsätze sehr unterschiedlich. Vier weitere Dubletts bei 6.66, 6.80, 6.88 und 6.94 ppm folgen diesem Trend. Zwei davon besitzen eine hohe und zueinander gleiche Intensität, die beiden anderen eine niedrige doch auch zueinander gleiche. Je zwei dieser Dubletts sind also einem Pyrazolring zuzuordnen. In einem Fall handelt es sich um Verbindung **35a**, die vorwiegend vorliegt und der die stärkeren Signale zuzuordnen sind. Im anderen Fall handelt es sich um Verbindung **35b**. Die weiter tiefeldverschobenen Signale fallen jeweils so stark ineinander, dass eine genaue Zuteilung nicht möglich ist. Jedoch bildet die Summe der vorliegenden Integrationsbeträge einen Wert, der gut auf die beiden Verbindungen in dem durch die bisher beschriebenen Signalsätze vorgege-

3. Ergebnisse und Diskussion

benen Verhältnis passt. Abbildung 3.114 zeigt die Strukturen der Verbindungen **35a** und **35b**. Die NMR-Spektren der vierten Fraktion sind nur einem Produkt zuzuordnen. Dass das Dublett der Methylengruppe bei 5.00 ppm liegt, weist darauf hin, dass es sich hierbei um Verbindung **35a** handelt. Die Abbildungen 3.119 bis 3.122 zeigen die NMR-Spektren der vierten Fraktion.

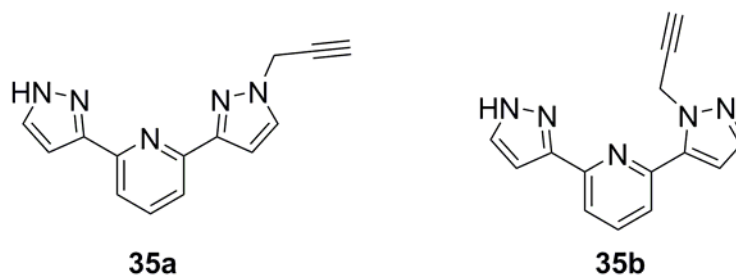


Abbildung 3.114: Nebenprodukte der Synthese von **34**

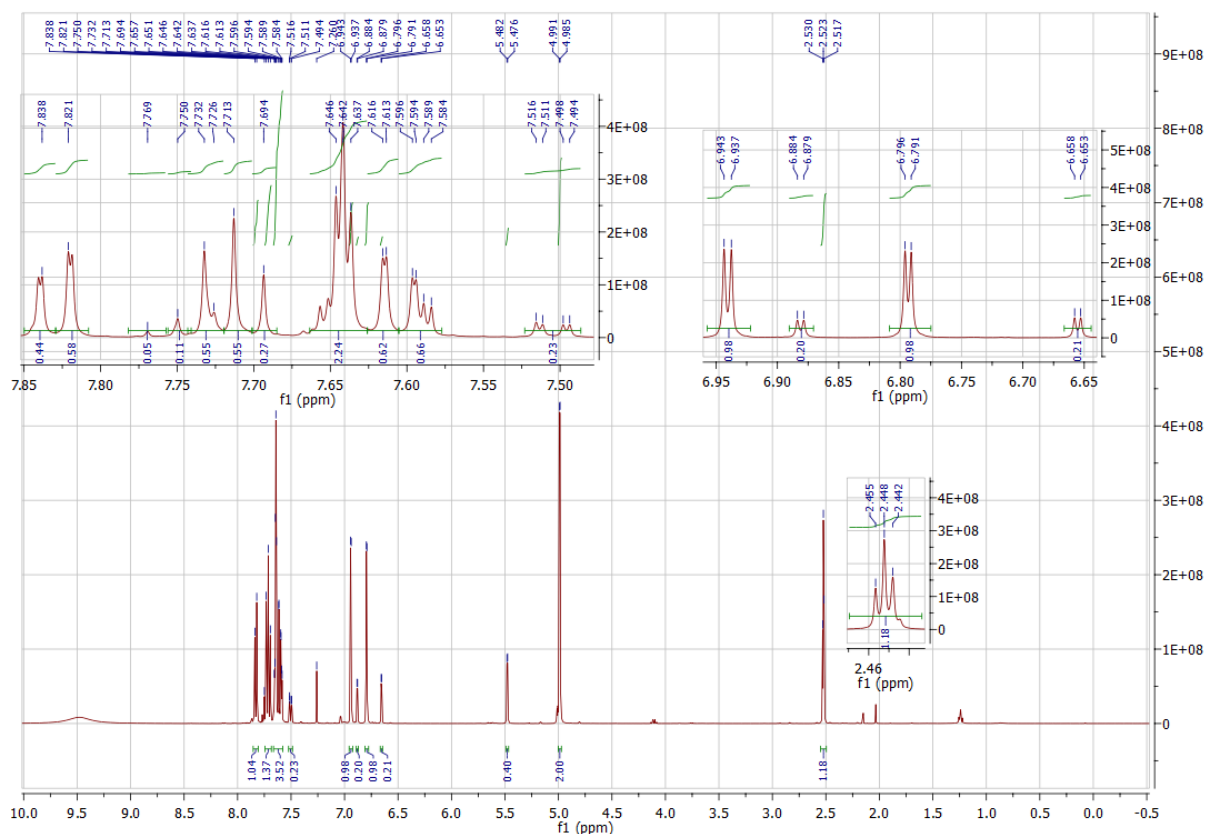


Abbildung 3.115: ¹H-NMR-Spektrum der dritten Fraktion der Synthese von **34**

3. Ergebnisse und Diskussion

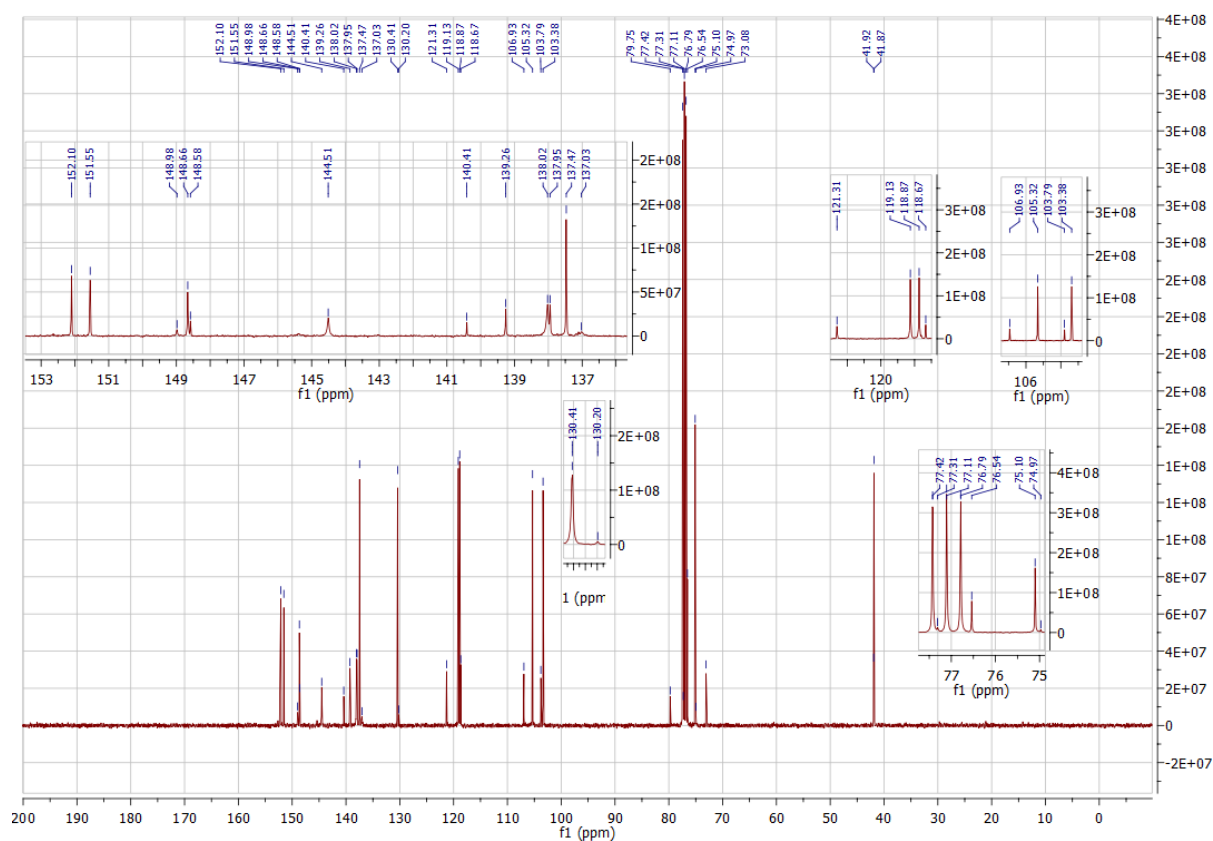


Abbildung 3.116: ^{13}C -NMR-Spektrum der dritten Fraktion der Synthese von **34**

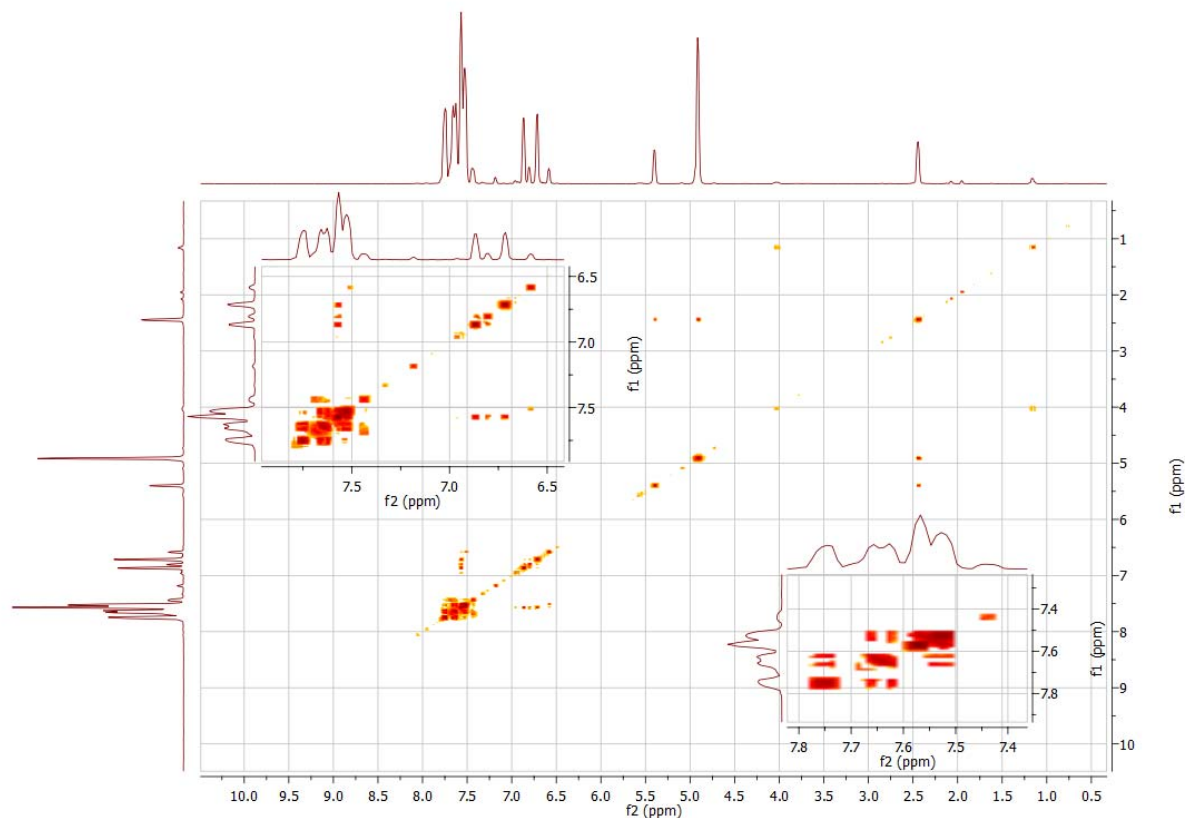


Abbildung 3.117: HH-Cosy-NMR-Spektrum der dritten Fraktion der Synthese von **34**

3. Ergebnisse und Diskussion

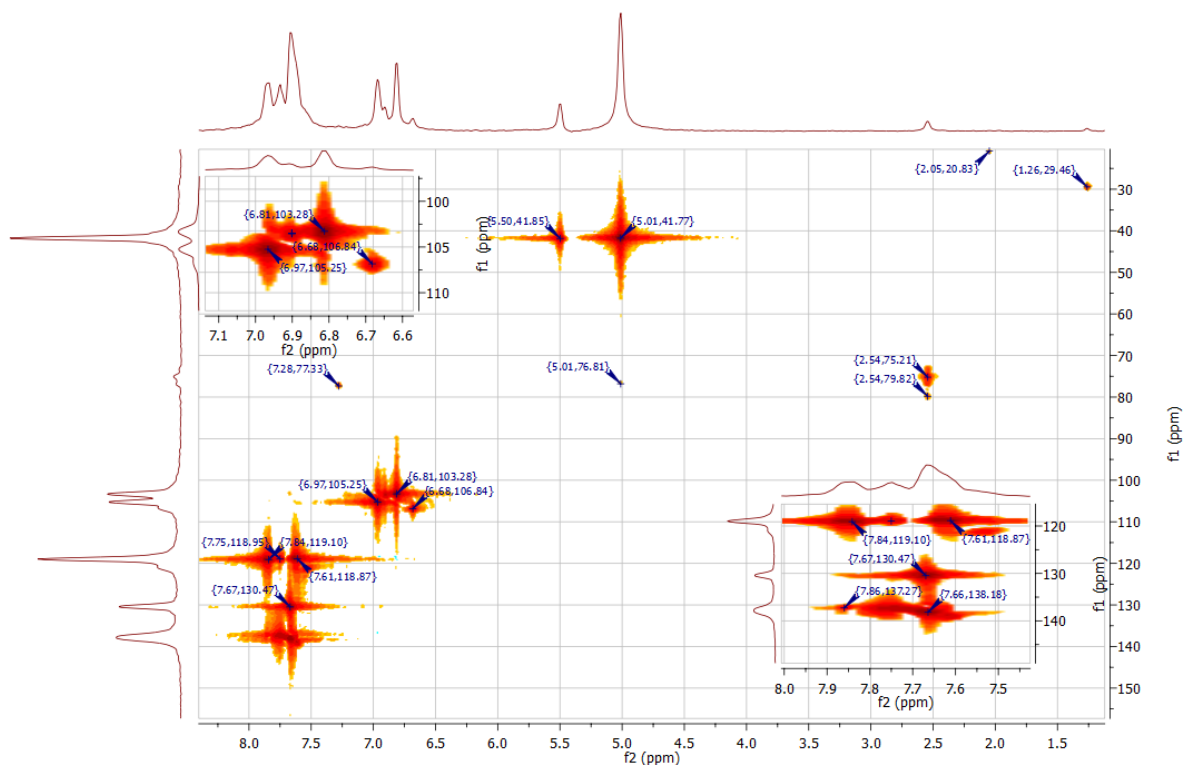


Abbildung 3.118: HMBC-NMR-Spektrum der dritten Fraktion der Synthese von **34**

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.119) ist das Alkynylproton mit einem Triplet bei 2.53 ppm zu sehen. Wie oben bereits erklärt, liegt das Dublett der Methylengruppe bei 5.00 ppm. Die inneren Pyrazolylprotonen, also die *ortho* zum Pyridinyring, zeigen Dubletts bei 6.79 ppm für das unpropargylierte Pyrazolyl und bei 6.96 ppm für das propargylierte. Die beiden anderen Pyrazolyl-H-Atome zeigen je ein Dublett bei 7.66 ppm und 7.67 ppm, wobei sich das des propargylierten Pyrazolylrings bei höherem Feld befindet. Das Triplet bei 7.74 ppm ist dem *para*-Pyridinylproton zuzuordnen. Das 5-Pyridinylproton zeigt ein Dublett bei 7.84 ppm, das in 3-Position eines bei 7.61 ppm.

Im Kohlenstoffspektrum (Abb. 3.120) ist das Signal für die Methylengruppe bei 42.0 ppm zu sehen. Das terminale Alkynyl-C-Atom befindet sich bei 75.2 ppm, das innere bei 76.6 ppm. Die zum Pyridinring *ortho*-ständigen Pyrazolylkohlenstoffatome liefern Signale bei 103.4 ppm für das unpropargylierte Pyrazol und bei 105.4 ppm für das propargylierte. Die Signale bei 130.5 ppm und 138.5 ppm sind den beiden anderen tertiären Pyrazolyl-C-Atomen zuzuordnen, wobei eine genaue Zuteilung schwierig ist. Die *meta*-Pyridinylkohlenstoffe weisen eng beieinanderliegende Signale auf. Das in der Nähe des propargylierten Pyrazolyls ist bei 118.9 ppm zu sehen, das andere bei 119.3 ppm. Die *para*-Position des Pyridins liegt bei 137.6 ppm. Das quartäre C-Atom des propargylierten Pyrazolyls zeigt sich bei 144.3 ppm, das des unpropargylierten bei 148.6 ppm. Die quartären Kohlenstoffe des Pyridins zeigen Signale bei

3. Ergebnisse und Diskussion

151.7 und 152.2 ppm, wobei eine genauere Zuordnung nicht möglich ist.

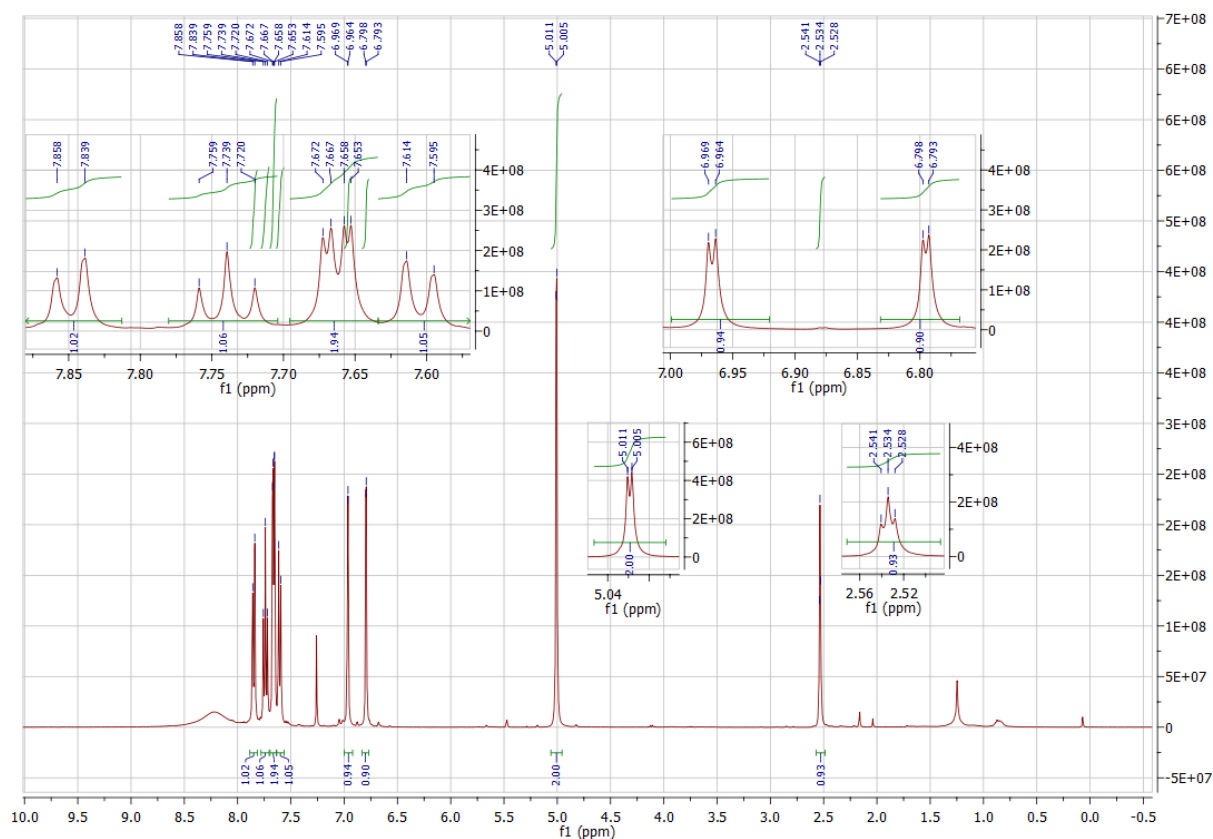


Abbildung 3.119: ^1H -NMR-Spektrum des Nebenprodukts **35a**

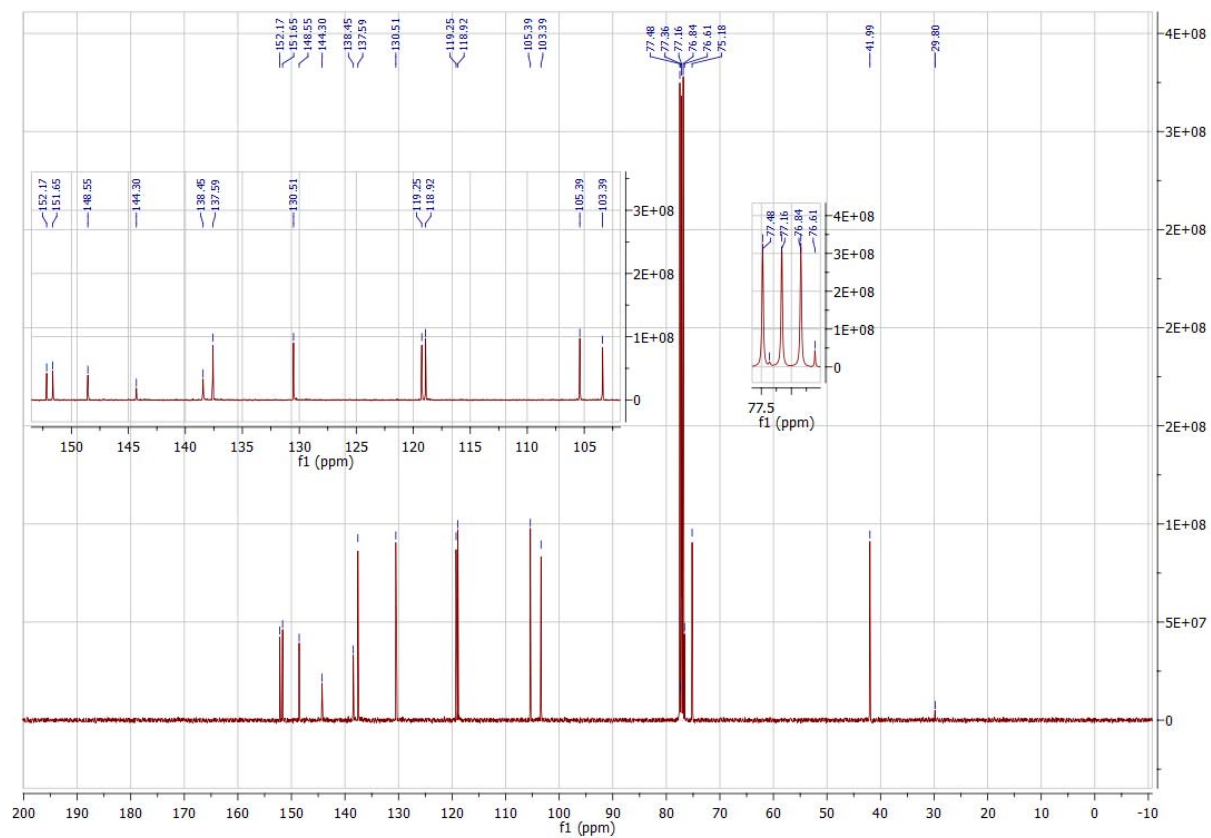


Abbildung 3.120: ^{13}C -NMR-Spektrum des Nebenprodukts **35a**

3. Ergebnisse und Diskussion

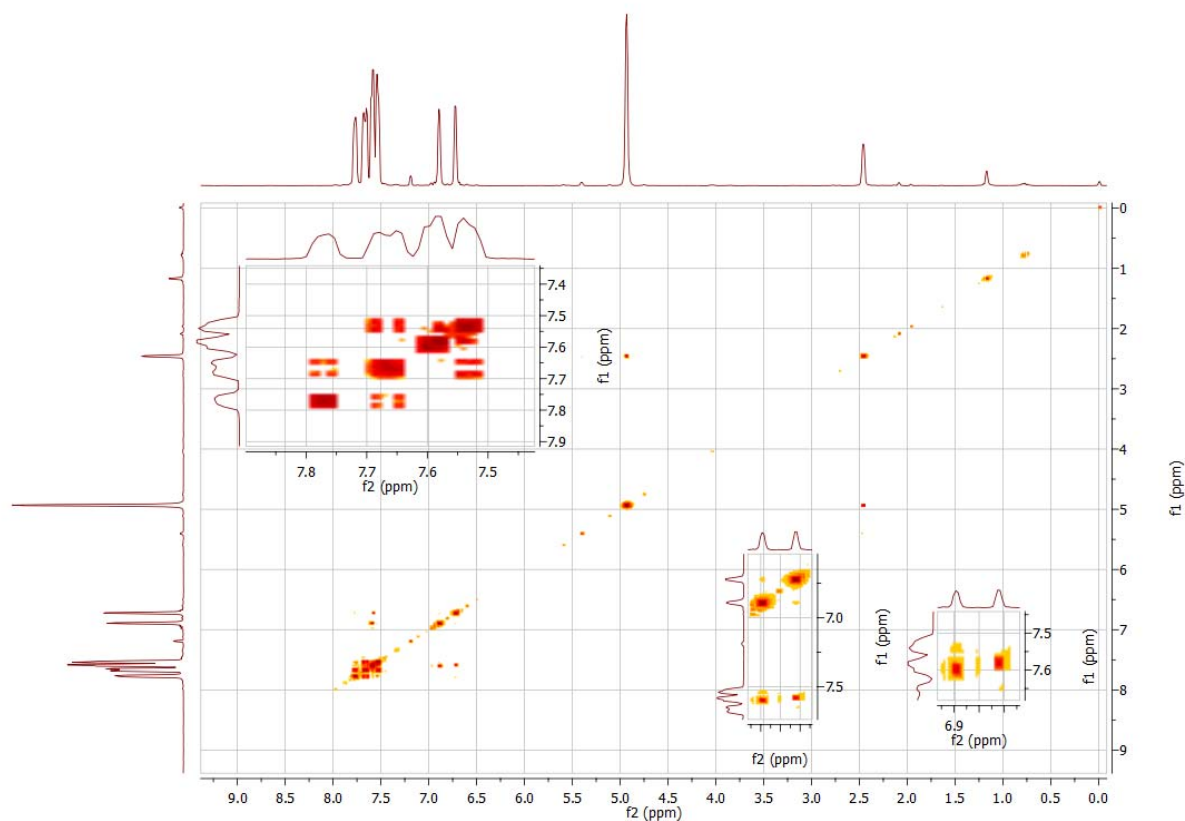


Abbildung 3.121: HH-Cosy-NMR-Spektrum des Nebenprodukts **35a**

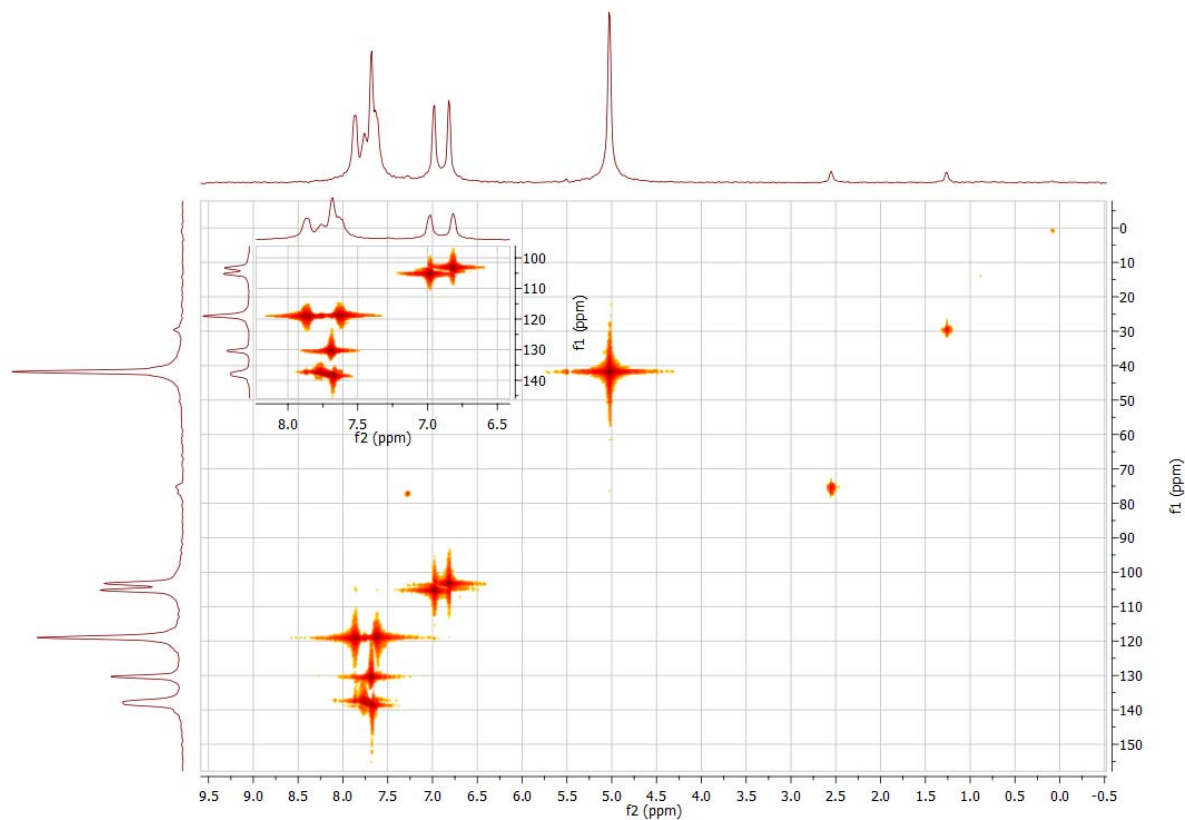


Abbildung 3.122: HMQC-NMR-Spektrum des Nebenprodukts **35a**

3. Ergebnisse und Diskussion

Neben den aufgeführten Spektren belegen auch die erhaltenen Elementaranalyseergebnisse, dass es sich bei dem Nebenprodukt um Verbindung **35a** handelt (siehe Tabelle 3.25).

	C	H	N
Theoriewerte	67.46	4.45	28.09
Messwerte	67.19	4.56	27.62

Tabelle 3.26: Elementaranalyseergebnisse zu **35a**

3.8 Koordination von Ruthenium an **34**

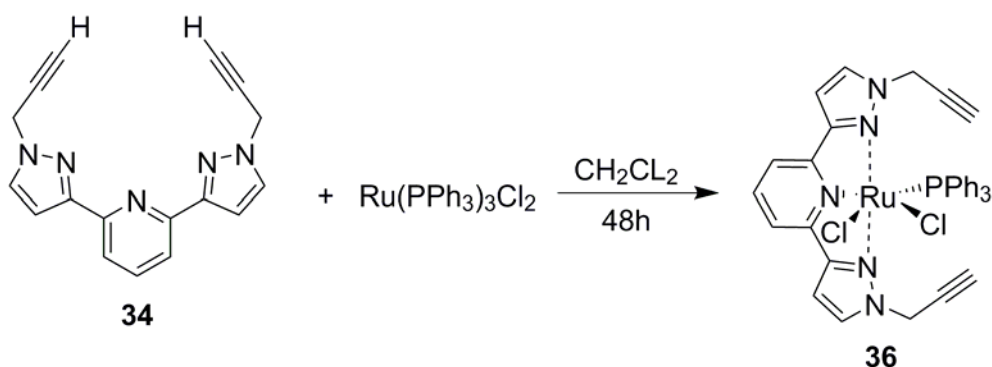


Abbildung 3.123: Synthese von **36**

Für die Koordination von Ruthenium(II) an die drei chelatisierenden Stickstoffatome (Abb. 3.123) wurden **34** und Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid in äquimolarer Menge in trockenem Dichlormethan zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Aus der anfangs sehr dunkelroten Lösung fiel dabei ein intensiv roter Feststoff aus. Dieser wurde filtriert und mit Ethanol und Ether gewaschen. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 22 % gewonnen.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.124) ist bei 3.82 ppm das Triplett des Alkynylprotons zu sehen. Die Methylenwasserstoffatome zeigen zwei verschiedene Dubletts vom Dublett bei 4.95 und 5.52 ppm. Die *ortho*-Phenylprotonen sind in dem Multiplett von 6.90-6.95 ppm zu sehen. Ihre *meta*-ständigen Nachbarn liefern ein Triplett vom Dublett bei 7.26 ppm. Ein weiteres Multiplett bei 7.38-7.42 ppm ist den *para*-Phenyl- sowie den 4-Pyrazolylprotonen zuzuordnen. Die drei H-Atome am Pyridinring sind in dem Triplett bei 7.90 ppm zu erkennen. Die 5-Pyrazolylprotonen sind mit einem Dublett bei 8.20 ppm am stärksten tieffeldverschoben.

3. Ergebnisse und Diskussion

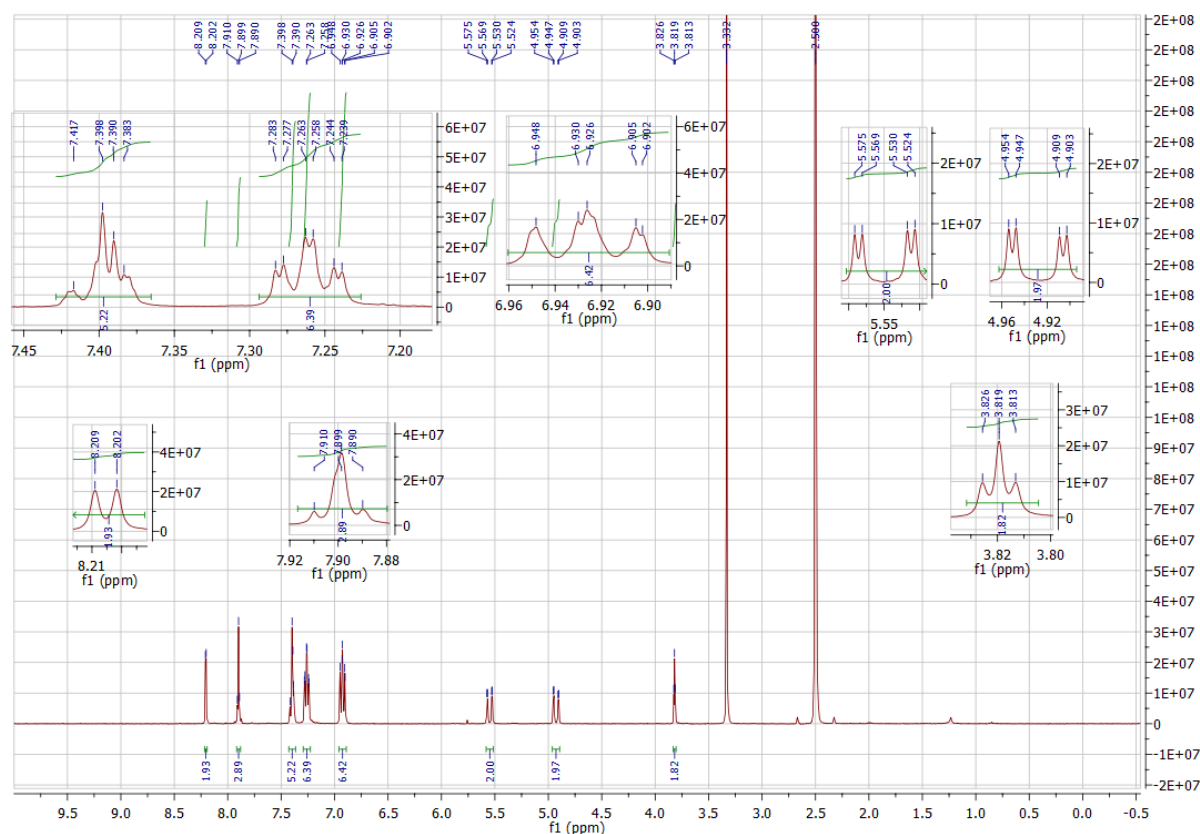


Abbildung 3.124: ^1H -NMR-Spektrum von **36**

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.125) ist bei 41.9 ppm das Signal der CH_2 -Bindung zu sehen. Die Signale der C-C-Dreifachbindung zeigen sich bei 76.4 ppm für das terminale und bei 79.0 ppm für das innere Alkynyl-C-Atom. Bei 108.3 ppm befindet sich das 4-Pyrazolyl-C-Atom, bei 120.0 ppm die *meta*-Pyridinyl-C-Atome. Die zwei Signale bei 136.5 und 136.6 ppm zeigen eine leichte Überlagerung. Ersteres ist den Kohlenstoffatomen in 5-Position der Pyrazolringe zuzuordnen, zweiteres dem in *para*-Stellung am Pyridin. Das quartäre C-Atom des Pyrazols liefert ein Signal bei 153.0 ppm, die des Pyridins bei 153.6 ppm. Die Phenyl-Kohlenstoffatome zeigen Signale bei 128.5 ppm für die in *meta*-Stellung, bei 130.5 ppm für die in *para*-Stellung und bei 132.5 ppm für die in *ortho*-Stellung. Die quartären Phenyl-C-Atome zeigen sich bei 130.2 ppm.

In den Abbildungen 3.127 und 3.128 sind die zugehörigen 2D-NMR-Spektren zu sehen, die zur genauen Signalzuteilung herangezogen wurden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3.126) ist das Signal der Verbindung **36** bei 27.6 ppm zu sehen.

3. Ergebnisse und Diskussion

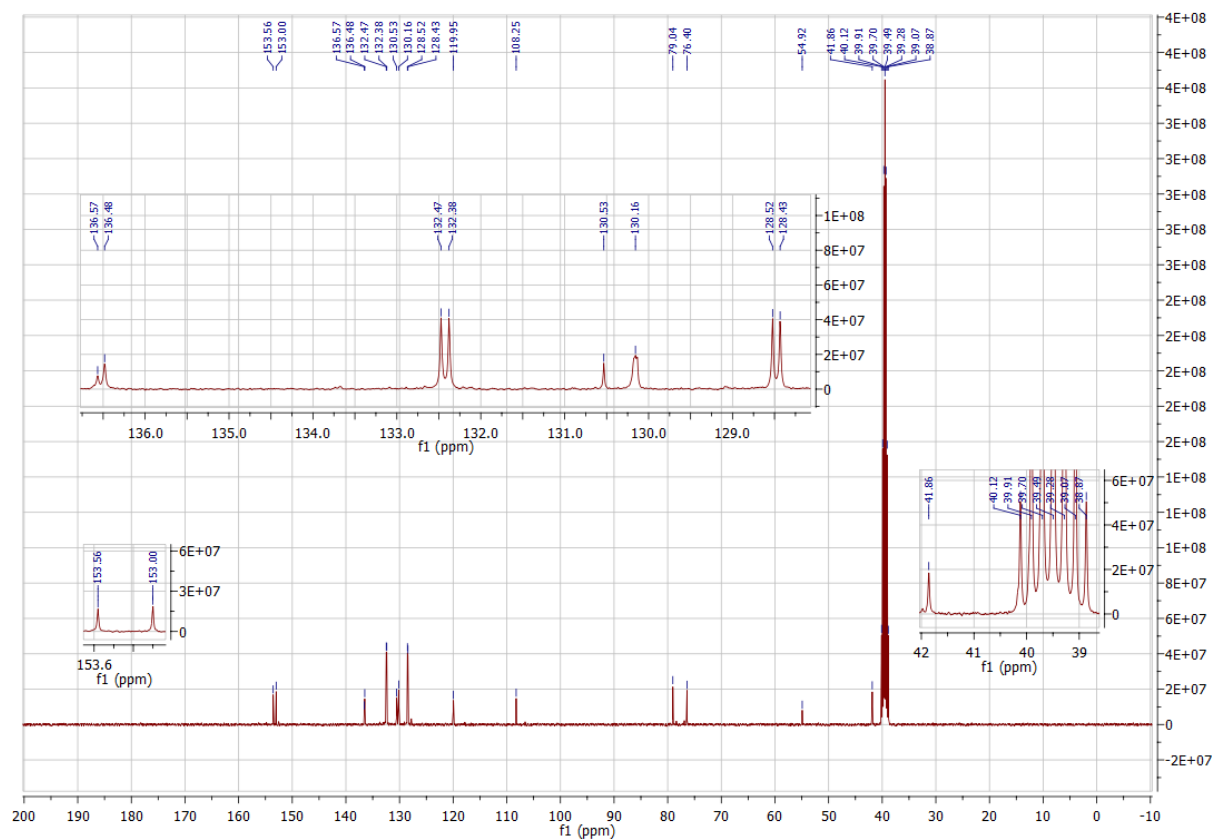


Abbildung 3.125: ^{13}C -NMR-Spektrum von **36**

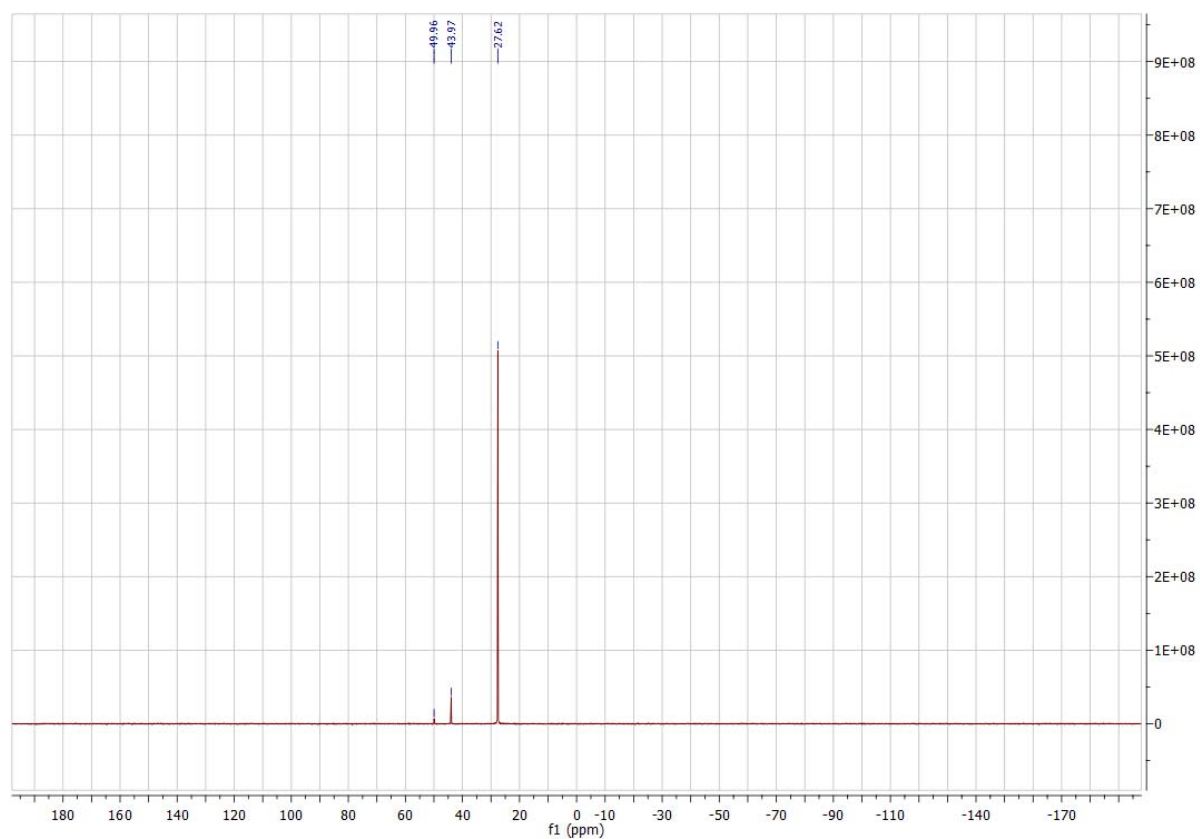


Abbildung 3.126: ^{31}P -NMR-Spektrum von **36**

3. Ergebnisse und Diskussion

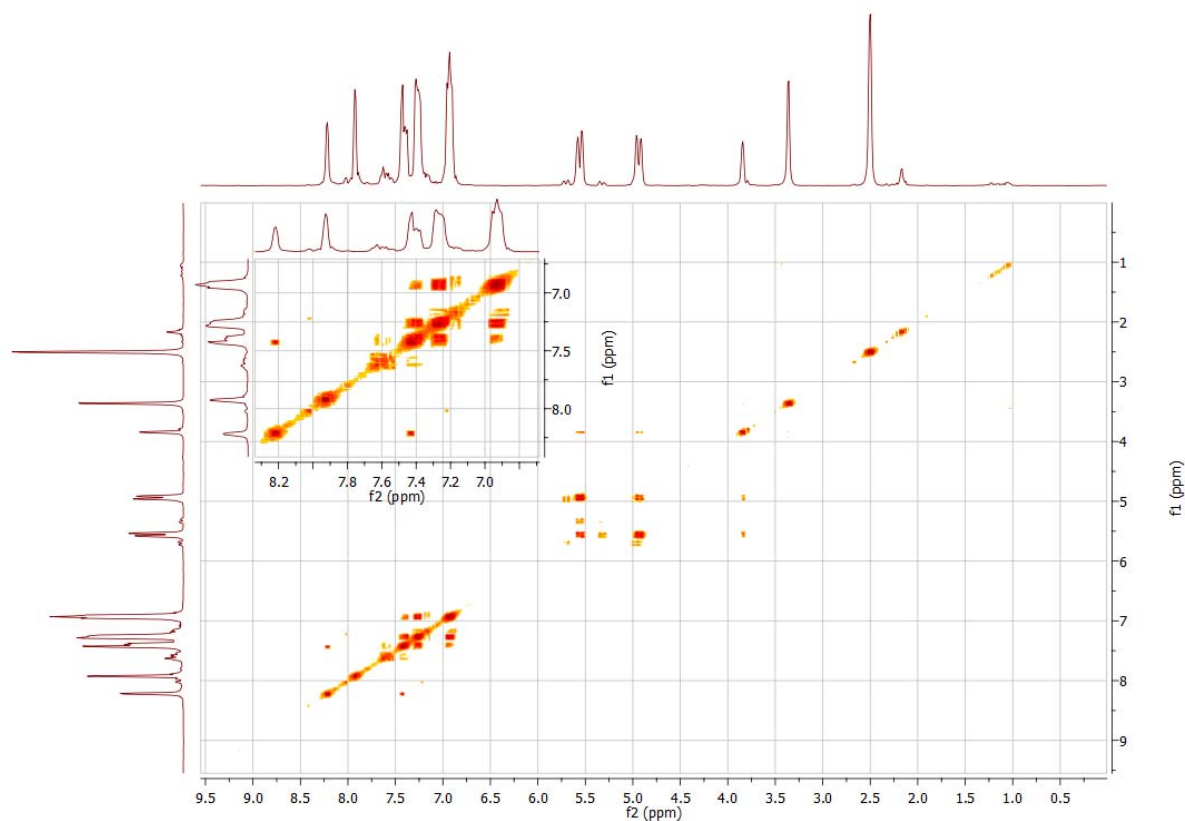


Abbildung 3.127: HH-Cosy-NMR-Spektrum von **36**

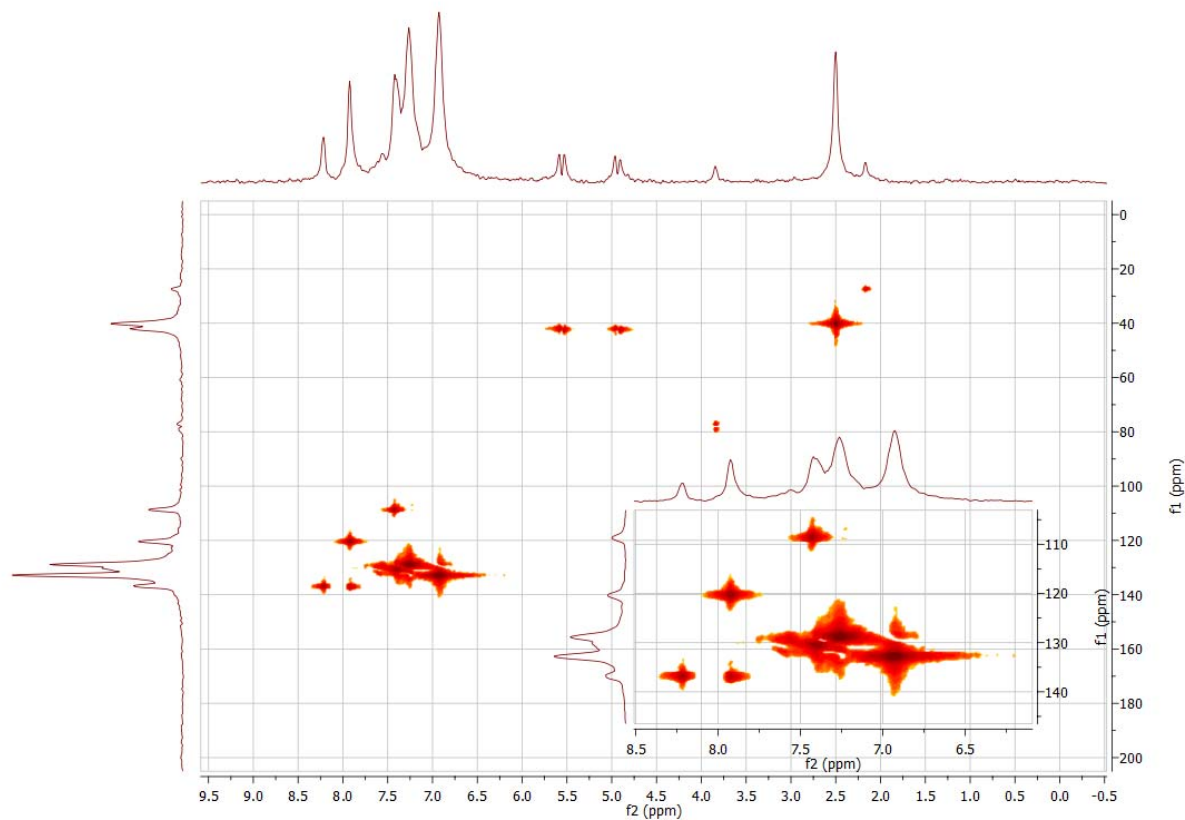


Abbildung 3.128: HMQC-NMR-Spektrum von **36**

3. Ergebnisse und Diskussion

Im IR-Spektrum zeigt (Abb. 3.129) sich bei 3136 cm^{-1} das Signal aromatischer C-H-Bindungen, bei 2967 cm^{-1} das der CH_2 -Gruppen. Bei 2131 cm^{-1} befindet sich die C-C-Dreifachbindung. Die Anwesenheit aromatischer C-N-Bindungen wird durch das Signal bei 1616 cm^{-1} belegt. Ein weiteres Signal der CH_2 -Gruppen liegt bei 1437 cm^{-1} und ist durch Deformationsschwingungen bedingt.

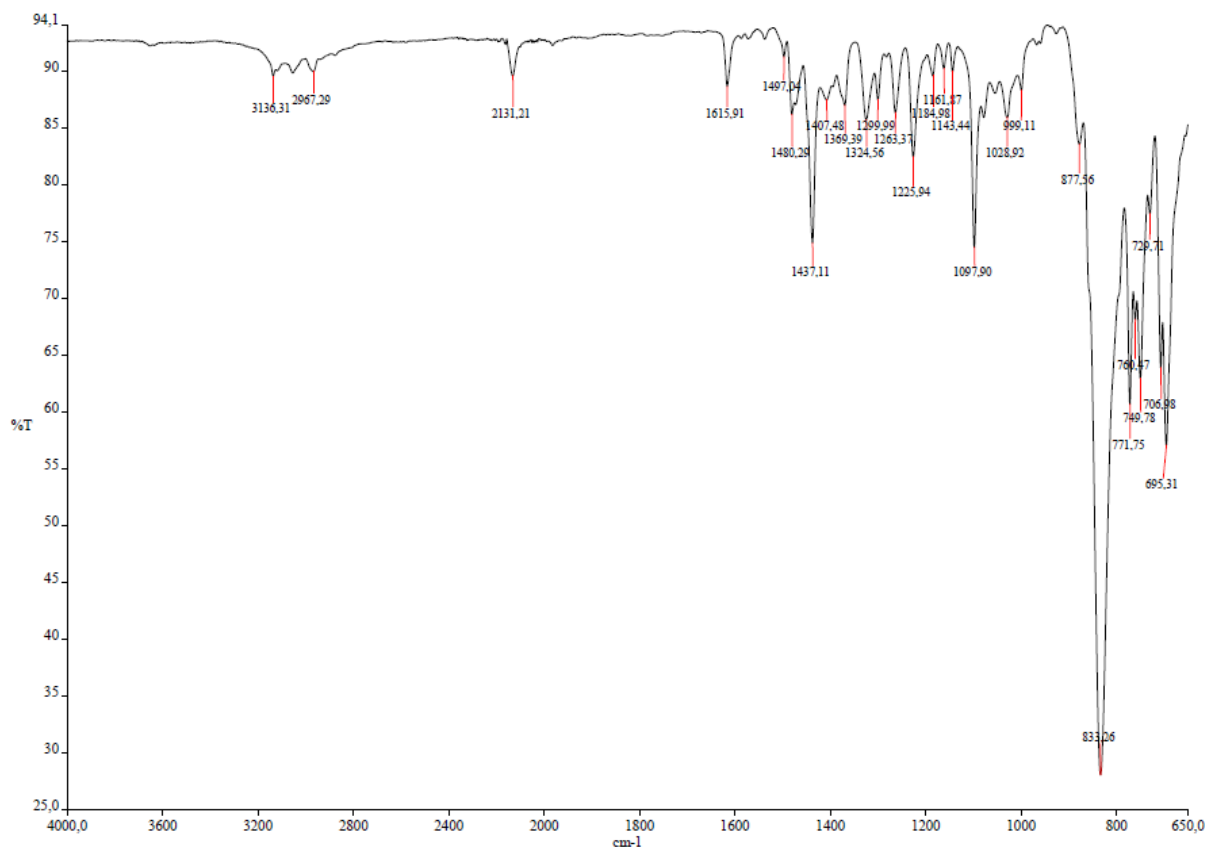


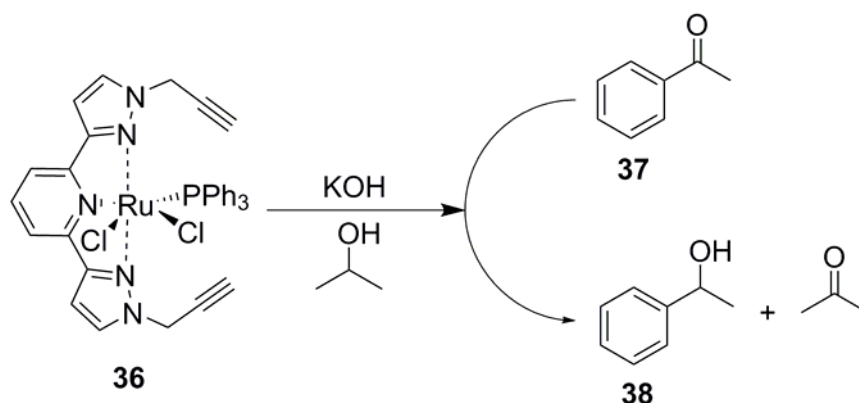
Abbildung 3.129: IR-Spektrum von **36**

Die in Tabelle 3.26 aufgeführten Elementaranalyseergebnisse zeigen, dass es sich bei dem Produkt um Verbindung **36** handelt, es jedoch noch Dichlormethan und Ethanol enthält.

	C	H	N
Theoriewerte	58.26	3.91	9.71
Messwerte	55.36	4.09	8.99
36 + 0.6 DCM + 0.35 EtOH	55.28	4.00	8.88

Tabelle 3.27: Elementaranalyseergebnisse zu **36**

3.9 Transferhydrierung

Abbildung 3.130: Transferhydrierung mit **36**

Um die Aktivität des Komplexes **36** in der Transferkatalyse zu testen (siehe Abb. 3.130), wurden Versuche in Anlehnung an die Arbeit von Cuervo et al.^[108] durchgeführt, deren dreizähliger *N,N',N''*-Chelatligand Verbindung **34** elektronisch und strukturell sehr ähnlich ist. Es wurde eine 0.1 M Lösung aus Acetophenon in Isopropanol hergestellt und Verbindung **36** im Verhältnis 1:500 zugegeben. Anschließend wurden vier Vials mit der gleichen Menge dieser Lösung befüllt und unterschiedliche Mengen KOH zugegeben, sodass Verhältnisse von Base zu Katalysator von 25:1 (Vial 1), 43:1 (Vial 2), 75:1 (Vial 3) und 96:1 (Vial 4) vorlagen. Dann wurden alle vier Reaktionslösungen bei 82°C gerührt und einmal pro Stunde eine Probe entnommen. Die jeweils ersten Proben wurden NMR-spektroskopisch untersucht, die weiteren Proben wurden per GC-MS vermessen und die Umsätze bestimmt. Tabelle 3.33 stellt die Reaktionsparameter der einzelnen Proben und die zugehörigen Umsätze dar.

Vial	Acetophenon:Base:36	Ausbeute Alkohol in %		
		nach 2 h	nach 3h	nach 4 h
1	500:25:1	98.4	98.7	98.7
2	500:43:1	98.7	99.0	98.5
3	500:75:1	99.7	98.8	99.0
4	500:96:1	98.7	99.0	98.7

Tabelle 3.28: Reaktionsparameter und Ausbeuten der Transferhydrierung

Die Ergebnisse belegen die katalytische Aktivität des Komplexes im Bezug auf die Transferhydrierung. Hierbei reicht schon eine geringe Menge Base, um nach zwei Stunden fast vollständigen Umsatz zu erreichen, der nach weiterer Reaktionszeit nicht mehr merklich ansteigt und somit den Maximalumsatz darstellt. Die Werte zeigen leichte Schwankungen, die sich durch Ungenauigkeiten bei der manuellen Integration erklären lassen. Die Aktivität des Kata-

3. Ergebnisse und Diskussion

lysators und deren zeitliche Steigerung in Abhängigkeit der Basenmenge zu Umsatzbeginn kann anhand dieser Versuchsdurchführung nicht beschrieben werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Liganden **4** und **34** konnten erfolgreich synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die Reaktionsführung ist einfach, die Ausbeute allerdings noch gering. Verschiedene Strategien, bei der Synthese von **4** die Selektivität zum gewünschten Produkt hin zu verschieben, waren nicht erfolgreich. Zur Syntheseoptimierung könnten weitere schwache und sterisch anspruchsvolle Basen oder auch weitere Propargylierungsreagenzien mit sterisch anspruchsvollen Abgangsgruppen getestet werden.

Die Synthese von Platindiacetylenen mit **4** hat mit zwei von drei Platinprecursoren gut funktioniert. Während das Platindiacetylen mit Cyclooctadien im Rückgrat bisher nicht erfolgreich synthetisiert werden konnte, gelang es, die *trans*-Verbindung **16** mit zwei Triphenylphosphanen und die *cis*-Verbindung **17** mit dppe herzustellen. An das *trans*-Platindiacetylen **16** konnten zwei Äquivalente Ruthenium(II) koordiniert werden, wodurch ein dreikerniger Pt(II)-Ru(II)-Ru(II)-Komplex entstand, der zwar keine Kristallbildung zeigte, aber NMR- und IR-spektroskopisch sowie mittels Elementaranalyse und ESI-MS charakterisiert werden konnte. Auch das Koordinationsprodukt von Ruthenium(II) an **17** konnte nachgewiesen werden, wenngleich es nicht gelang, es in hoher Ausbeute zu synthetisieren und isolieren.

Die Koordination von Kupfer, Silber und Palladium an **4** gelang nicht, die Koordination von Zink(II) an **17** konnte hingegen nachgewiesen werden. Dabei wurden unterschiedliche Ergebnisse erzielt in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels. Während in Aceton nur **17** mit keinem, einem oder zwei Äquivalenten Zink(II) gebildet wurden, zeigten sich in Acetonitril darüber hinaus auch mehrgliedrige Ketten aus **17**, die über Zinkkationen miteinander verbrückt sind.

Die Synthese von Metallmonoacetylenen mit Ruthenium, Eisen und Silber sowie die Koordination einer Dicobaltverbindung an die Alkinylfunktion ist nicht gelungen. Die Bildung eines Goldacetylids konnte nach zeitaufwendigen Versuchsreihen durch eine drastische Erhöhung der Basenmenge erzielt werden, wobei jedoch weiterer Optimierungsbedarf besteht um eine zufriedenstellende Ausbeute zu erzielen. Alternativ könnte der Ligand am Pyrazolyl-N-Atom lithiiert werden, um dann eine Aurierung nach Nesmeyanov^[2] mit Tris(triphenylphosphan-gold)oxoniumionen durchzuführen (vergleiche Abbildung 4.1).

4. Zusammenfassung und Ausblick

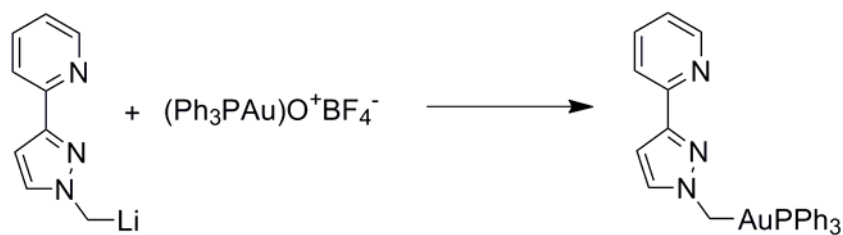


Abbildung 4.1: Aurierung nach Nesmeyanov

Um die Metallacetylid synthese zu vereinfachen, wurde versucht, Verbindung **4** zu modifizieren indem eine Trimethylsilyleinheit an die C-C-Dreifachbindung geknüpft wird. Jedoch ist dies im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen. Eine weitere Möglichkeit wäre, ein entsprechendes Zinnanalogon zu synthetisieren und dieses mit den Metallprecursoren umzusetzen.

Die Synthese eines Golddiacetylids wurde getestet, konnte jedoch nicht erfolgreich realisiert werden. Nach erfolgreicher Optimierung der Goldmonoacetylidsynthese könnten mithilfe der gewonnenen Erfahrung weitere Versuche zur Golddi- oder triacetylidsynthese aufgenommen werden. Nach erfolgreicher Herstellung solcher Verbindungen könnte auch hier an jeden Liganden ein weiterer Metallkern koordinativ gebunden werden, was zu drei- oder vierkernigen Komplexen führen würde.

Die Koordination weiterer Metallkerne an das Platindiacetylid ist ebenfalls ein möglicher Ansatz, da die entstehenden zwei- bzw. dreikernigen Komplexe katalytische Zentren besitzen, die sich z. B. zur Transferhydrierung eignen könnten.

An Ligand **34** wurde erfolgreich Ruthenium(II) koordiniert. So entstand ein Komplex, dem eine katalytische Aktivität in der Transferhydrierung nachgewiesen werden konnte. Diese könnten in Zukunft noch genauer untersucht werden, im Hinblick auf die benötigte Zeit und Basenmenge. Auch könnten die Turnover Number (Molmenge Substrat, das pro Mol Katalysator umgesetzt werden kann, bevor dieser seine Aktivität verliert; kurz: TON) und Turnover Frequency (Anzahl katalytischer Zyklen, die ein Edukt pro Zeiteinheit und pro katalytisch aktivem Zentrum durchlaufen kann; kurz: TOF) ermittelt werden.

Für Verbindung **34** könnten noch viele Metalle im Hinblick auf die Koordination an die drei chelatisierenden Stickstoffe sowie die kovalente Anbindung an die C-C-Dreifachbindung getestet werden. Auch von Interesse wäre die Möglichkeit, Polymerketten aus miteinander verbundenen oder über (metallhaltige) Linker verbrückten Molekülen **34** zu synthetisieren, an die anschließend ebenfalls Metalle koordiniert werden könnten.

5. Experimentalteil

5.1 Materialien und Arbeitstechniken

Alle sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Synthesen wurden unter Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik und mithilfe von Kanülen und Septen durchgeführt. Die verwendeten trockenen Lösungsmittel Dichlormethan, Diethylether, THF und Toluol wurden aus der Lösungsmitteltrocknungsanlage „MBraun MB-SPS“ der Firma „Braun“ entnommen. Trockenes Acetonitril, Ethanol, Methanol und Aceton wurden manuell gemäß der gängigen Destillationsvorschriften destillativ getrocknet. Alle trockenen Lösungsmittel wurden vor Verwendung entgast. Alle weiteren verwendeten Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Alle eingesetzten Chemikalien, die nicht nach expliziter Erwähnung selbst hergestellt wurden, wurden von den Firmen Acros, VWR, Sigma-Aldrich, Merck, ABCR oder Fisher bezogen und ohne weitere Bearbeitung wie in den zugehörigen Datenblättern gelagert und verwendet.

5.2 Analytik

Kernresonanzspektren

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurde das „Avance 400“ der Firma „Bruker“ verwendet. Als interner Standard dienten dabei die Resonanzsignale der Restprotonen bzw. die Kohlenstoffresonanzen der deuterierten Lösungsmittel. Die chemischen Verschiebungen betrugen 400.13 ppm für ^1H und 100.61 ppm für ^{13}C .

Infrarotspektren

Die gezeigten IR-Spektren wurden am „Perkin Elmer SpectrumTM“-FT-ATR-IR-Spektrometer mit einem Diamant/ZnSe-Fenster aufgenommen.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von Frau Biehl, Frau Ellmer und Frau Dusch in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der TU Kaiserslautern gemessen. Dazu kam der „vario Micro cube“ der Firma „Elementar Analysentechnik“ zum Einsatz.

Elektrosprayionisationsmassenspektren

Die ESI-MS-Messungen wurden mit einem „Bruker Esquire 6000plus“ mit einer Scangeschwindigkeit von 13000 m/z /s und einer Standardauflösung von 0.3 FWHM/ m/z durchge-

5. Experimentalteil

führt. Die Probe wurde mit einer Flussrate von 2 l/min in die Elektrosprayionisationskammer eingespritzt und mit einer Spannung von 4.5 kV ionisiert. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einer Flussrate von 3 l/min bei 300°C eingesetzt.

GC-MS

Die gaschromatographischen Messungen wurden an einem „Varian 3900“ Gaschromatographen mit kombiniertem Massenspektrometer „Varian Saturn 2100T“ durchgeführt.

MPLC

Die Isomerentrennungen von **4** und **34** wurden an einer „Combi Flash RF 200“ der Firma „Teledyne ISCO“ durchgeführt.

5.3 Synthesevorschriften

5.3.1 Synthesevorschrift zu 2-(1-(Prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (**4**)

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Mohr durchgeführt^[81].

Pyrazolylpyridin (20.17 g; 138.9 mmol), Propargylbromid (19.0 ml; 176.3 mmol) und K₂CO₃ (37.73 g; 273.0 mmol) wurden in Aceton (500 ml) 8 h refluxiert. Die braune Suspension wurde filtriert, das beigefarbene Salz mit Aceton gewaschen und das Filtrat einrotiert. Das dunkelbraune Öl wurde in etwas Ethylacetat gelöst und auf eine Kieselgelsäule gegeben. Diese wurde mit Ethylacetat ausgewaschen, sodass nur noch die nichtlaufende, dunkelbraune Phase darin blieb. Das Ethylacetat wurde abrotiert und das verbliebene orangefarbene Öl auf Kieselgel aufgetragen. Dieses wurde in eine Vorsäule für die MPLC gegeben und mit Hexan und Ethylacetat gesäult. Dabei wurde pro Gramm Silicagel der MPLC-Säule 0.01 g Öl auf ca. 4.5 g Kieselgel eingesetzt. Zu Anfang wurde nur Hexan über die Säule gegeben und der Ethylacetatanteil stetig gesteigert, bis er bei 10 Minuten 40 % erreicht hatte. Ab dann wurde das Verhältnis bei 60:40 Hexan: Ethylacetat belassen. Die erhaltenen Fraktionen wurden getrennt einrotiert. Die erste Phase enthielt das Nebenprodukt, die zweite das Hauptprodukt.

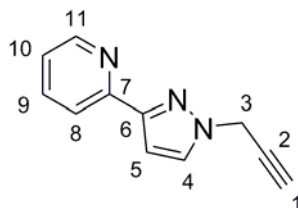
Ausbeuten: **4** = 11.68 g (63.7 mmol; 46 %) eines beigefarbenen Feststoffs, **5** = 0.92 g (5.0 mmol; 4 %)

Elementaranalyse: C: 71.92 %, H: 5.04 %, N: 22.67 %

5. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 2.53 (t, 1 H, H-1, $^4J = 2.60$ Hz); 5.02 (d, 2 H, H-3, $^4J = 2.80$ Hz); 6.93 (d, 1 H, H-5, $^3J = 2.40$ Hz); 7.18-7.21 (ddd, 1 H, H-10, $^3J = 7.20$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.20$ Hz, $^4J = 0.80$ Hz); 7.68-7.73 (td, 2 H, H-4, H-9, $^3J = 8.00$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz); 7.91 (d, 1 H, H-8, $^3J = 8.0$ Hz); 8.62 (d, 1 H, H-11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 41.9 (C-3); 75.1 (C-1); 76.6 (C-2); 105.0 (C-5), 120.2 (C-10); 122.6 (C-8); 130.4 (C-4); 136.7 (C-9), 149.5 (C-11); 152.0 (C-6); 152.3 (C-7).

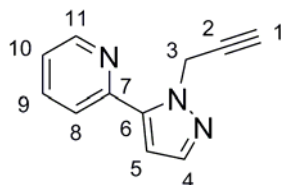


IR: ν (cm^{-1}) = 3188, 3214 (Ar-H); 2959 (CH_2); 2116 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1597, 1569 (cycl., konj. $\text{C}=\text{N}$); 756 (4 ben. ar. C-H).

Nebenprodukt (5):

Elementaranalyse: C: 71.62 %, H: 5.22 %, N: 22.17 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 2.29 (t, 1 H, H-1, $^4J = 2.60$ Hz); 5.62 (d, 2 H, H-3, $^4J = 2.40$ Hz); 6.63 (d, 1 H, H-5); 7.23-7.27 (ddd, 1 H, H-10, $^3J = 7.20$ Hz, $^3J = 5.00$ Hz, $^3J = 4.80$ Hz, $^4J = 1.20$ Hz, $^4J = 1.20$ Hz); 7.59-7.63 (m, 2 H, H-9, H-4); 7.76 (td, 1 H, H-8, $^3J = 3.8$ Hz, $^4J = 2.00$ Hz, $^4J = 1.60$ Hz); 8.67 (d, 1 H, H-11, $^3J = 4.00$ Hz).



5.3.2 Synthesevorschrift zu 8

Für die Synthese von **8** wurde sich an der Vorschrift von Manbeck^[95] orientiert, wobei die Menge an Base stark variiert wurde.

(tht)AuCl (0.55 g; 1.7 mmol) und PPh_3 (0.45 g; 1.7 mmol) wurden in trockenem Dichlormethan (30 ml) 10 min. gerührt, bevor entgastetes Triethylamin zugegeben wurde (30 ml). Dann wurde soviel trockenes Dichlormethan zugegeben, bis die trübe graue Lösung klar wurde.

5. Experimentalteil

Anschließend wurde **4** (0.32 g; 1.7 mmol) gelöst in 5 ml trockenem Dichlormethan zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde abgedunkelt und es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die goldgelbe Lösung wurde im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand in trockenem Diethylether gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat abermals im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Das Produkt konnte in Form eines grauen Feststoffs isoliert werden.

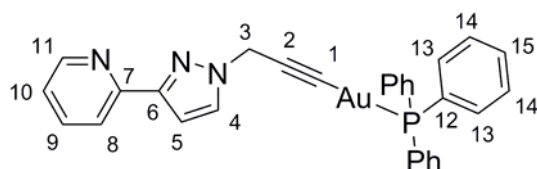
Ausbeute: 0.11 g (0.17 mmol; 10 %) eines gräulichen Feststoffs.

Elementaranalyse:

	C	H	N
Theoriewerte	54.30	3.61	6.55
Messwerte	52.78	3.77	5.88
8 + 0.55 DCM + 0.25 Tol	52.86	3.70	5.91

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 400 MHz): δ (ppm) = 5.07 (s, 2 H, H-3); 6.83 (d, 1 H, H-5, $^3J = 2.00$ Hz); 7.27 (ddd, 1 H, H-10, $^3J = 7.60$ Hz, $^3J = 4.80$ Hz, $^4J = 1.20$ Hz, $^4J = 0.80$ Hz); 7.47-7.60 (m, 15 H, H-13, H-14, H-15); 7.80 (td, 1 H, H-9, $^3J = 7.80$ Hz, $^4J = 2.00$ Hz, $^4J = 1.60$ Hz); 7.89 (d, 1 H, H-4, $^3J = 2.40$ Hz); 7.90 (d, 1 H, H-8, $^3J = 7.60$ Hz); 8.55 (d, 1 H, H-11, $^3J = 4.40$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 100 MHz): δ (ppm) = 42.7 (C-3); 96.2 (C-2 oder C-1); 104.0 (C-5); 119.1 (C-8); 122.5 (C-10); 129.6 (d, C-14, $J = 11.07$ Hz); 131.0 (C-4); 131.9 (C-15); 133.9 (d, C-13, $J = 14.09$ Hz); 136.7 (C-9); 149.2 (C-11); 151.0 (C-6); 151.8 (C-7).



$^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO, 162 MHz): δ (ppm) = 39.8.

IR: ν (cm^{-1}) = 3049, 3015 (Ar-H); 2971 (CH_2); 2144 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1592 (cycl., konj. $\text{C}=\text{N}$); 1434 (CH_2 -Deformation); 750 (4 ben. ar. C-H).

5. Experimentalteil

5.3.3 Synthesevorschrift zu 3-(Trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ol (**13**)

Für die Synthese von **13** wurde nach einer Vorschrift von Yang et. al. gearbeitet^[101], wobei eine weit geringere Menge Lösungsmittel eingesetzt wurde.

Propargylalkohol (24 ml; 0.42 mol) wurde in trockenem THF (500 ml) vorgelegt. Dann wurde auf -78 °C gekühlt und n-Buthyllithium (340 ml; 2.5 M in Hexan; 0.85 mol) langsam zugetropft, wobei die farblose Lösung zunehmend trüb wurde, bis sie milchig hellgelb war. Nach Beendigung des Zutropfens wurden noch weitere 30 min. bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde bei weiterhin -78 °C TMSCl (114.2 ml; 0.90 mol) zugetropft, wobei sich die Suspension zu dunklerem gelb hin verfärbte. Die Kühlung wurde entfernt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden Wasser (200 ml) und danach HCl (1 M; 600 ml) zugegeben. Die wässrige Phase war farblos und leicht trüb, die organische fahlgelb und klar. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Ether gewaschen (viermal je 300 ml). Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abrotiert. Es wurde ein gelbes Öl mit grünlichem Schimmer erhalten. Dieses wurde im Ölpumpenvakuum destilliert. Dabei wurden zwei Fraktionen gelben Öls erhalten, die nach NMR-spektroskopischer Untersuchung vereint wurden, da sie die gleichen Signale zeigten.

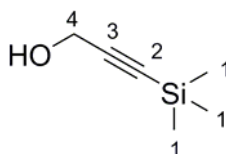
Ausbeute: 42.17 g (0.33 mol; 79 %) eines gelben Öls

Elementaranalyse:

	C	H	N
Theoriewerte	56.19	9.43	-
Messwerte	53.05	8.92	-
13 + 0.2 HCl	53.17	9.07	-

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.15 (s, 9 H, H-1); 4.24 (s, 2 H, H-4).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 0.1 (C-1); 51.5 (C-4); 90.6 (C-2); 104.1 (C-3).



IR: ν (cm⁻¹) = 3327 (OH); 2960, 2901, 2865 (CH₃, CH₂); 2177 (C≡C); 1250, 1037 (C-O).

5. Experimentalteil

5.3.4 Synthesevorschrift zu *trans*-[Pt(L)₂(PPh₃)₂] (**16**)

Für die Synthese von **16** wurde nach dem Vorbild der Arbeit von Mohr gearbeitet^[81].

PtCl₂(PPh₃)₂ (0.32 g; 0.41 mmol), **4** (0.17 g; 0.94 mol) und CuI (0.03 g; 0.17 mmol) wurden in Diethylamin und Ethanol (jeweils 20 ml) 1 h refluxiert. Die Suspension wurde nach Abkühlen filtriert und der Feststoff erst mit Wasser, dann mit Ethanol und schließlich mit Diethylether gewaschen.

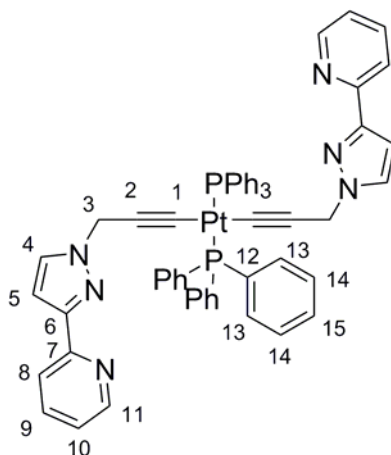
Ausbeute: 0.36 g (0.33 mmol; 80 %) eines weißen Pulvers

Elementaranalyse: C = 64.08 %; H = 4.40 %; N = 7.86 %

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 4.29 (s, 4 H, H-3); 6.45 (s, 2 H, H-5), 6.54 (s, 2 H, H-4); 7.13 (t, 2 H, H-10, ³J = 5.60 Hz); 7.34-7.41 (m, 18 H, H-14, H-15); 7.63 (t, 2 H, H-9, ³J = 7.60 Hz); 7.73-7.78 (m, 12 H, H-13); 8.57 (s, 2 H, H-11).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 44.5 (C-3); 102.3 (C-2); 102.9 (C-5); 105.7 (d, C-1, *cis*-²J_{PC} = 15.09 Hz); 119.7 (C-8); 122.0 (C-10); 128.0 (t, C-14, J = 5.53 Hz); 130.3 (C-4); 130.7 (C-15); 131.1 (t, C-12, J = 30.18 Hz); 135.1 (C-13, J = 6.04 Hz); 136.5 (C-9); 149.4 (C-11); 151.0 (C-6); 152.7 (C-7).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ (ppm) = 19.0; 27.2 (d, J_{PtP} = 2631 Hz).



IR: ν (cm⁻¹) = 3048 (C-H ar.); < 3000 (CH₂); 2140 (C≡C); 1590 (ar. C-N); 1433 (CH₂-Deform.); 766 (4 ben. Ar. C-H).

5. Experimentalteil

5.3.5 Synthesevorschrift zu *cis*-[Pt(dppe)(L)₂] (**17**)

Die Synthese von **17** wurde analog zu der von **16** an die Arbeit von Mohr angelehnt^[81].

Pt(dppe)Cl₂ (0.77 g; 1.16 mmol), **4** (0.49 g; 2.67 mmol) und CuI (0.06 g; 0.32 mmol) wurden in Diethylamin und Ethanol (jeweils 80 ml) fünfeinhalb Stunden refluxiert. Die braune Suspension wurde filtriert, der helle Feststoff erst mit Wasser, dann mit Ethanol und zuletzt mit Diethylether gewaschen.

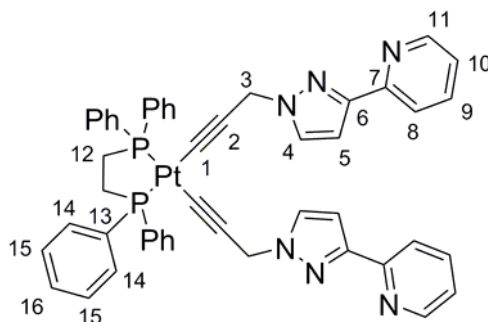
Ausbeute: 0.61 g (0.63 mmol; 54.4 %).

Elementaranalyse: C = 59.97 %; H = 4.40 %; N = 8.86 %

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 2.36 (t, 2 H, dppe, ²J = 10.80 Hz); 2.40 (t, 2 H, dppe, ²J = 10.80 Hz); 5.08 (s, 4 H, H-3); 6.50 (s, 2 H, H-5); 7.12 (s, 4 H, H-4, H-10); 7.38-7.47 (m, 12 H, H-15, H-16); 7.63 (t, 2 H, H-9, ³J = 7.60 Hz); 7.80-7.86 (m, 10 H, H-8, H-14); 8.56 (s, 2 H, H-11).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 29.2 (d, dppe, J_{PC} = 48.08 Hz); 44.8 (C-3); 100.3 (d, C-1, *trans*-²J_{PC} = 143.40 Hz, *cis*-²J_{PC} = 15.20 Hz); 102.4 (d, C-2, *trans*-³J_{PC} = 34.80 Hz); 103.4 (C-5); 120.0 (C-8); 122.1 (C-10); 128.6 (t, C-13, J = 12.07 Hz); 129.0-129.2 (m, C-15); 130.4 (C-4); 131.7 (C-16); 133.5-133.6 (m, C-14); 136.8 (C-9); 149.0 (C-11); 150.8 (C-6); 152.5 (C-7).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ (ppm) = 42.1 (t, J_{PtP} = 2313 Hz).



IR: ν (cm⁻¹) = 3153, 3052 (C-H ar.); 2910 (CH₂); 2137 (C≡C); 1588 (ar. C-N); 1434 (CH₂-Deform.); 766 (4 ben. Ar. C-H).

5. Experimentalteil

5.3.6 Synthesevorschrift zu *trans*-[Pt(LRu(Cym)Cl)₂(PPh₃)₂]²⁺(PF₆⁻)₂ (**20**)

[Ru(Cym)Cl₂]₂ (0.10 g; 0.17 mmol), **16** (0.18 g; 0.16 mmol) und NH₄PF₆ (0.26 g; 1,60 mmol) wurden in trockenem Dichlormethan (20 ml) 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde teilweise im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend wurde der gelbe Feststoff abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet^[86].

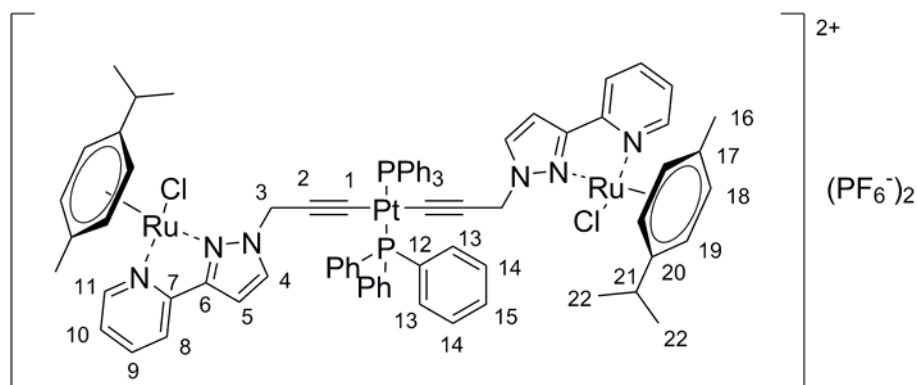
Ausbeute: 0.18 g (0.09 mmol; 58.1 %) eines gelben Feststoffs.

Elementaranalyse:

	C	H	N
Theoriewerte	48.91	3.89	4.39
Messwerte	48.10	4.05	4.44
20, DCM, Et₂O	48.24	3.90	4.29

¹H-NMR (DMSO, 400 MHz): δ (ppm) = 0.73, 0.78 (je: d, 6 H, H-22, ³J = 6.80 Hz); 2.11 (d, 6 H, H-16, ³J = 2.00 Hz); 2.2-2.33 (m, 2 H, H-21); 4.52 (d, 2 H, H-3, ³J = 16.41 Hz); 4.73 (d, 2 H, H-3, ³J = 16.81 Hz); 5.57 (d, 2 H, Cym-H, ³J = 5.60 Hz); 5.84 (dd, 2 H, Cym-H, ³J = 5.40 Hz, ⁴J = 4.00 Hz, ⁴J = 3.60 Hz); 6.03 (t, 2 H, Cym-H, ³J = 5.20 Hz); 6.12 (d, 2 H, Cym-H, ³J = 2.80 Hz); 6.72 (d, 1 H H-4, ³J = 2.80 Hz); 6.75 (d, 1 H H-4, ³J = 2.60 Hz); 6.97 (m, 2 H, H-5, H-5); 7.55 (s, 20 H, H-10, H-14, H-15); 7.75 (d, 12 H, H-13, ³J = 5.2 Hz); 8.13-8.19 (m, 4 H, H-8, H-9); 9.31 (d, 2 H, H-11, ³J = 5.60 Hz).

¹³C-NMR (DMSO, 100 MHz): δ (ppm) = 18.7 (C-16); 21.5, 21.7 (C-22); 30.2 (C-21); 45.4 (C-3); 80.9, 83.3 (Cym); 100.6 (C-2); 104.7 (C-5); 107.9 (C-1); 122.1 (C-8); 125.5 (C-10); 128.5 (C-14); 130.4 (t, C-12, ³J = 29.05 Hz); 131.3 (C-15); 134.6 (C-13); 135.3 (C-4); 140.1 (C-9); 149.8 (C-6); 150.1 (C-7); 155.6 (C-11).



5. Experimentalteil

^{31}P -NMR (DMSO, 162 MHz): δ (ppm) = 18.1 (t, J_{PtP} = 2601.40 Hz).

IR: ν (cm^{-1}) = 3136 (C-H ar.); 2967 (CH_2); 2131 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1616 (ar. C-N); 1437 (CH_2 -Deform.).

ESI-MS (m/z) = 813.2 [$(\text{C}_{78}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{P}_2\text{PtRu}_2)^{2+}$]

5.3.7 Synthesevorschrift zu 1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(3-(dimethylamino)prop-2-en-1-on) (32)

Die Synthese von **32** wurde analog zu der Arbeitsvorschrift von Muller^[85] zu der Umsetzung von Monoacetylpyridin mit DMFDMA durchgeführt.

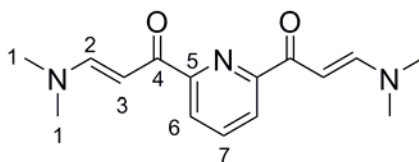
2,6-Diacetylpyridin (12.51 g; 76.64 mmol) und DMFDMA (21,3 ml; 153.15 mmol) wurden 3 h refluxiert, bis die rot-orangefarbene Suspension fast fest war. Es wurde filtriert und der Feststoff mit Pentan nachgewaschen. Der Feststoff wurde anschließend in Pentan und Diethylether (160 und 40 ml) gerührt, filtriert und erneut mit Pentan nachgewaschen.

Ausbeute: 12.60 g (46.09 mmol; 60.2 %) eines gelben Feststoffs.

Elementaranalyse: C = 65.83 %; H = 6.93 %; N = 15.30 %.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 2.97, 3.17 (je: s, 6 H, H-1); 6.62 (d, 2 H, H-2, 3J = 12.00 Hz); 7.87-7.92 (m, 3 H, H-3, H-7); 8.19 (d, 2 H, H-6, $3J$ = 7.60 Hz).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 37.2, 45.2 (C-1); 91.5 (C-3); 123.7 (C-7); 137.5 (C-6); 154.6 (C-5); 154.7 (C-2); 186.9 (C-4).



IR: ν (cm^{-1}) = 3100, 3055, 3004 (ar. C-H); 2989, 2911, 2809 (CH_3); 2545, 2431 (R_3NH^+); 1536, 1583 (ar. C-N); 1645, 1631 ($\text{C}=\text{O}$); 897 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$); 783 (3 ben. Ar. C-H).

5. Experimentalteil

5.3.8 Synthesevorschrift zu 2,6-Di(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (**33**)

Die Synthese von **33** wurde analog zu der Arbeitsvorschrift von Muller^[85] zu der Umsetzung von **3** mit Hydrazinhydrat durchgeführt.

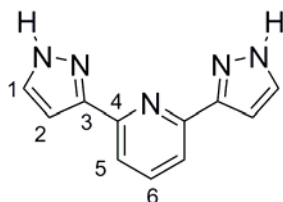
32 (12.60 g; 46.09 mmol) und Hydrazinmonohydrat (12.0 ml; 247.08 mmol) wurden in Ethanol (75 ml) 5 h refluxiert. Dabei wurde die anfangs orangefarbene Lösung schnell zu einer farblosen Lösung mit weißem Niederschlag. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Ethanol nachgewaschen.

Ausbeute: 6.38 g (30.20 mmol; 66 %) eines weißen Feststoffs.

Elementaranalyse: C = 62.27 %; H = 4.33 %; N = 32.84 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 6.98-7.90 (m, 7 H, H-1, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6); 13.09, 13.55 (je: s, 1 H, N-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 103.6 (C-2); 118.3 (C-5); 129.9 (C-1); 140.4 (C-6); 147.3 (C-3); 151.3 (C-4).



IR: ν (cm⁻¹) = 3189 (N-H); 3101 (ar. C-H); 1566 (ar. C-N); 800 (3 ben. Ar. C-H).

5.3.9 Synthesevorschrift zu 2,6-Bis(1(prop-2-yn-1-yl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (**34**)

Die Synthese von **34** erfolgte analog zu der Arbeit von Mohr^[81].

33 (6.01 g; 28.43 mmol), Propargylbromid (10.0 ml; 92.80 mmol) und K₂CO₃ (19.64 g; 142.10 mmol) wurden in Aceton (300 ml) über Nacht refluxiert. Die gelbliche Suspension wurde filtriert und das Filtrat einrotiert. Es blieb ein gelbes Öl übrig, welches analog zur Aufarbeitung von **4** auf Kieselgel aufgetragen und *via* MPLC gesäult wurde. Auch hier wurde dabei zunächst pures Hexan über die Säule gegeben und kontinuierlich der Ethylacetatanteil erhöht, bis nach ca. zehn Minuten 40 % Ethylacetatanteil erreicht war. Es wurden vier Fraktionen erhalten. Bei der ersten Fraktion handelte es sich um Verbindung **34**.

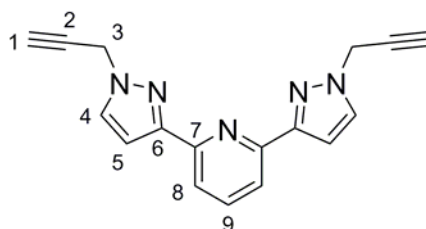
5. Experimentalteil

Ausbeute: 0.94 g (3.28 mmol; 12 %) eines gelblichen Festoffs.

Elementaranalyse: C = 70.54 %; H = 4.92 %; N = 24.07 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 2.53 (t, 2 H, H-1, $^4J = 2.60$ Hz); 5.02 (d, 4 H, H-3, $^4J = 2.40$ Hz); 7.06 (d, 2 H, H-5, $^3J = 2.40$ Hz); 7.69 (d, 2 H, H-4, $^3J = 2.40$ Hz); 7.74, 7.76 (2 d, 1 H, H-9, $^3J = 7.20$ Hz); 7.86 (d, 2 H, H-8, $^3J = 7.60$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 42.0 (C-3); 75.0 (C-1) 76.8 (C-2); 105.5 (C-5); 118.9 (C-8); 130.3 (C-4); 137.21 (C-9); 151.6 (C-6); 152.7 (C-7).



IR: ν (cm^{-1}) = 3236 ($\text{C}\equiv\text{C-H}$); 3124 (ar. C-H); 2976, 2941 (CH_2); 2118 ($\text{C}\equiv\text{C-H}$); 1594, 1573, 1501 (ar. C-N); 757 (3 ben. ar. C-H).

5.3.10 Synthesevorschrift zu 36

34 (0.31 g; 1.09 mmol) und $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (1.04 g; 1.08 mmol) wurden in trockenem Dichlormethan (125 ml) 48 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei aus der dunkelroten Lösung ein roter Feststoff ausfiel. Dieser wurde filtriert und mit Ethanol und Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 0.17 g (0.24 mmol; 22 %) eines roten Feststoffs.

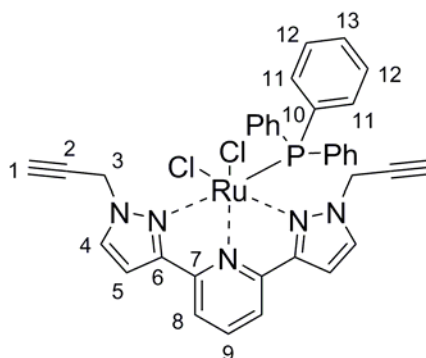
Elementaranalyse:

	C	H	N
Theoriewerte	58.26	3.91	9.71
Messwerte	55.36	4.09	8.99
36 + 0.6 DCM + 0.35 EtOH	55.28	4.00	8.88

5. Experimentalteil

^1H -NMR (DMSO, 400 MHz): δ (ppm) = 3.82 (t, 2 H, H-1, $^4J = 2.60$ Hz); 4.95, 5.53 (je: dd, 2 H, H-3, $^2J = 17.81$ Hz, $^2J = 18.01$ Hz, $^4J = 2.40$ Hz, $^4J = 2.80$ Hz); 6.90-6.95 (m, 6 H, H-11); 7.26 (td, 6 H, H-12, $^3J = 7.70$ Hz, $^4J = 2.00$ Hz, $^4J = 2.40$ Hz); 7.38-7.42 (m, 5 H, H-5, H-13); 7.90 (t, 3 H, H-8, H-9, $^3J = 4.00$ Hz); 8.20 (d, 2 H, H-4, $^3J = 2.80$ Hz).

^{13}C -NMR (DMSO, 100 MHz): δ (ppm) = 41.9 (C-3); 76.4 (C-1); 79.0 (C-2); 108.3 (C-5); 120.0 (C-8); 128.5 (d, C-12, $J_{\text{PC}} = 9.01$ Hz); 130.2 (C-10); 130.5 (C-13); 132.5 (d, C-11, $J_{\text{PC}} = 9.01$ Hz); 136.5 (C-4); 136.6 (C-9); 153.0 (C-6); 153.6 (C-7).



^{31}P -NMR (DMSO, 162 MHz): δ (ppm) = 27.6.

IR: ν (cm^{-1}) = 3136 (ar. C-H); 2967 (CH_2); 2131 ($\text{C}\equiv\text{C-H}$); 1616 (ar. C-N); 1437 (CH_2 Def.).

6. Literaturverzeichnis

- [1] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [2] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [3] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen der organischen Chemie*, Teubner, Wiesbaden, **2006**.
- [4] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2632-2657.
- [5] K. S. Sindhu, G. Anilkumar, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 27867-27887.
- [6] A. Colombo, F. Nisic, C. Dragonetti, D. Marinotto, I. P. Oliveri, S. Righetto, M. G. Lobello, F. De Angelis, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 7986-7989.
- [7] V. W.W. Yam, K. K.W. Lo, K. M.C. Wong, *J. Organometal. Chem.*, **1999**, 578, 3-30.
- [8] N. J. Long, C. K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2586-2617.
- [9] M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, *J. Organometal. Chem.*, **2004**, 689, 3968-3981.
- [10] J. Pérez-Moreno, M. G. Kuzyk, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 1428-1432.
- [11] K. M. C. Wong, V. W. W. Yam, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 424-434.
- [12] W. Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2400-2427.
- [13] K. A. Green, M. P. Cifuentes, M. Samoc, M. G. Humphrey, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 2530-2541.
- [14] R. Aroz, F. Mohr, E. Cerrada, E. R. T. Tiekink, M. Laguna, *Polyhedron*, **2006**, 25, 3066-3070.
- [15] V. W. W. Yam, W. K. M. Fung, K. K. Cheung, *Chem. Commun.*, **1997**, 963-964.
- [16] V. W. W. Yam, S. W. K. Choi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 4227-4232.
- [17] X. W. Zhan, M. J. Yang, H. Sun, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, 22, 530-534.
- [18] X. W. Zhan, M. J. Yang, *J. Mol. CatalA*, **2001**, 169, 27-31.
- [19] M. Brøndsted Nielsen, F. Diederich, *Chem. Rec.*, **2002**, 2, 189-198.
- [20] F. Diederich, *Chem. Commun.*, **2001**, 219-227.
- [21] A. S. K. Hashmi, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, 864-876.
- [22] D. M. D'Souza, T. J. J. Müller, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1095-1108.
- [23] L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 133-173.
- [24] H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1693-1702.
- [25] U. Halbes-Letinois, J. M. Weibel, P. Pale, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 759-769.
- [26] A. Zapf, M. Beller, *Top. Catal.*, **2002**, 19, 101-109.
- [27] H. Doucet, J. C. Hierso, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 834-871.

6. Literaturverzeichnis

- [28] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [29] B. Carsten, F. He, H. J. Son, T. Xu, L. Yu, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 1493-1528.
- [30] P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 4808-4839.
- [31] M. Kosugi, K. Fugami, *J. Organometal. Chem.*, **2002**, *653*, 50-53.
- [32] T. Drewello, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *171*, 5-8.
- [33] E. Viola, C. L. Sterzo, R. Crescenzi, G. Frachey, *J. Organometal. Chem.*, **1995**, *493*, 55-59.
- [34] C. Bitcon, M. W. Whiteley, *J. Organometal. Chem.*, **1987**, *336*, 385-392.
- [35] R. Crescenzi, C. L. Sterzo, *Organometallics*, **1992**, *11*, 4301-4305.
- [36] C. Y. Wong, C. M. Che, M. C. W. Chan, J. Han, K. H. Leung, D. L. Phillips, K. Y. Wong, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13997-14007.
- [37] T. Ren, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4854-4870.
- [38] S. K. Hurst, T. Ren, *J. Organometal. Chem.*, **2003**, *670*, 188-197.
- [39] A. Mayr, M. P. Y. Yu, V. W. W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1760-1761.
- [40] M. C. B. Colbert, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, M. Younus, A. J. P. White, D. J. Williams, N. N. Payne, L. Yellowlees, D. Beljonne, N. Chawdbury, R. H. Friend, *Organometallics*, 1997, *17*, 3034-3043.
- [41] U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1794-1798.
- [42] A. Trujillo, R. Veillard, G. Argouarch, T. Roisnel, A. Singh, I. Ledoux, F. Paul, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 7454-7456.
- [43] S. Back, R. A. Cossage, H. Lang, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1457-1464.
- [44] S. Y. Poon, W. Y. Wong, K. W. Cheah, J. X. Shi, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2550-2563.
- [45] K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1972**, *45*, 2664-2664.
- [46] J. Kuncheria, H. A. Mirza, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *J. Organometal. Chem.*, **2000**, *593-594*, 77-85.
- [47] H. Lang, A. del Villar, B. Walfort, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 1464-1471.
- [48] H. Lang, A. del Villar, *J. Organometal. Chem.*, **2003**, *670*, 45-55.
- [49] H. Lang, A. del Villar, B. Walfort, G. Rheinwald, *J. Organometal. Chem.*, **2003**, *682*, 155-162.
- [50] J. C. Lima, L. Rodríguez, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5442-5456.
- [51] E. Meichel, T. Stein, J. Kralik, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organometal. Chem.*, **2002**, *649*, 191-198.

[52] H. Lang, T. Stein, S. Back, G. Rheinwald, *J. Organometal. Chem.*, **2004**, 689, 2690-2696.

[53] A. Hildebrandt, N. Mansilla, G. Rheinwald, T. Rüffer, H. Lang, *J. Organometal. Chem.*, **2011**, 696, 3231-3237.

[54] R. D'Amato, A. Furlani, M. Colapietro, G. Portalone, M. Casalbony, M. Falconieri, M. V. Russo, *J. Organometal. Chem.*, **2001**, 627, 13-22.

[55] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1440-1446.

[56] U. Ruschwitz, P. Müller, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 513-522.

[57] O. Reckeweg, A. Baumann, H. A. Mayer, J. Glaser, H. J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1686-1692.

[58] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 1952-1958.

[59] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2511-2564.

[60] G. A. Koutsantonis, G. I. Jenkins, P. A. Schauer, B. Szczepaniak, B. W. Skelton, C. Tan, A. H. White, *Organometallics*, **2009**, 28, 2195-2205.

[61] R. Packheiser, P. Ecorchard, T. Rüffer, H. Lang, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 4948-4960.

[62] R. Packheiser, P. Ecorchard, T. Rüffer, H. Lang, *Organometallics*, **2008**, 27, 3534-3546.

[63] R. Packheiser, P. Ecorchard, T. Rüffer, B. Walfort, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4152-4165.

[64] R. Ziessel, M. Hissler, A. El-Ghayoury, A. Harriman, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 1251-1298.

[65] S. Sanz, L. A. Jones, F. Mohr, M. Laguna, *Organometallics*, **2007**, 26, 952-957.

[66] E. Schuh, S. M. Valiahdi, M. A. Jakupc, B. K. Keppler, P. Chiba, F. Mohr, *Dalton Trans.*, **2009**, 10841-10845

[67] M. Weishäupl, C. Robl, W. Weigand, S. Kowalski, F. Mohr, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 374, 171-174

[68] L. A. Méndez, J. Jiménez, E. Cerrada, F. Mohr, M. Laguna, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 852-853

[69] M. J. Irwin, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **1997**, 16, 3541-3547

[70] T. J. Burchell, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2812-2818.

[71] M. A. MacDonald, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **2000**, 19, 2194-2199.

6. Literaturverzeichnis

- [72] R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 216-217, 313-332.
- [73] R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.*, **1998**, 1055-1062.
- [74] F. Mohr, D. J. Eisler, C. P. McArdle, K. Atieh, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Organometal. Chem.*, **2003**, 670, 27-36.
- [75] N. C. Habermehl, M. C. Jennings, C. P. McArdle, F. Mohr, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **2005**, 24, 5004-5014.
- [76] F. Mohr, R. J. Puddephatt, *J. Organometal. Chem.*, **2004**, 689, 374-379.
- [77] F. Mohr, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 217-223.
- [78] C. P. McArdle, M. C. Jennings, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 3572-3583.
- [79] L. Manojlović-Muir, A. N. Henderson, I. Treurnicht, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **1989**, 8, 2055-2061.
- [80] F. Mohr, E. Cerrada, M. Laguna, *Dalton Trans.*, **2006**, 5567-5573.
- [81] F. Mohr, A. Mendiá, M. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3115-3123.
- [82] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [83] H. Ost, *Lehrbuch der technischen Chemie*, Oppenheim, Berlin, 1893.
- [84] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg&Teubner, Wiesbaden, **2010**.
- [85] K. Muller, *Doktorarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2012**.
- [86] C. Wilhelmi, M. Gaffga, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Z. Naturforsch.*, **2014**, 69b, 1290-1298.
- [87] E. Díez-Barra, A. de la Hoz, A. Sánchez-Migallón, J. Tejeda, *Synthetic Commun.*, **1990**, 20 (18), 2849-2853.
- [88] A. J. Hubert, H. Reimlinger, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 606-608.
- [89] S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, D. V. Stass, A. S. Bogomyakov, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, **2008**, 57, 394-399.
- [90] I. N. Domnin, A. L. Ivanov, I. A. Favorskaya, *Z. Org. Khim.*, **1986**, 22, 1780-1783.
- [91] N. A. Bugamin, A. B. Ponomarev, A. N. Ryabtsev, I. P. Beletskaya, *Organic Chem.*, **1988**, 507-509.
- [92] B. Li, S. Q. Zang, H. Y. Li, Y. J. Wu, T. C. W. Mak, *J. Organometal. Chem.*, **2012**, 708-709, 112-117.
- [93] P. F. Barron, J. C. Dyason, P. C. Healy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 1965-1970.

6. Literaturverzeichnis

- [94] I. O. Koshevoy, Y. C. Chang, A. J. Karttunen, S. I. Selivanov, J. Jänis, M. Haukka, T. Pakkanen, S. P. Tunik, P. T. Chou, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 7392-7403.
- [95] G. F. Manbeck, M. C. Kohler, M. R. Porter, R. A. Stockland Jr., *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 12595-12606.
- [96] G. Jia, R. J. Puddephatt, J. D. Scott, J. J. Vittal, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3565-3574.
- [97] M. Stol, D. J. M. Snelders, H. Kooijman, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Dalton Trans.*, **2007**, 2589-2593.
- [98] M. I. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Inorg. Synth.*, **1982**, *21*, 78-80.
- [99] A. Gutiérrez Alonso, L. Ballester Reventós, *J. Organometal. Chem.*, **1988**, *338*, 249-254.
- [100] E. M. Long, N. J. Brown, W. Y. Man, M. A. Fox, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, P. J. Low, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *380*, 358-371.
- [101] Q. Yang, C. Draghici, J. T. Njardarson, F. Li, B. R. Smith, P. Das, *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, *12*, 330-344.
- [102] R. Pryadun, D. Sukumaran, R. Bogadi, J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126* (39), 12414-12420.
- [103] X. Li, M. Q. Zha, S. Y. Gao, P. J. Low, Y. Z. Wu, N. Gan, R. Cao, *CrystEngComm.*, **2011**, *13*, 920-926.
- [104] J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*:21, 6521-6528.
- [105] R. Saha, M. A. Qaium, D. Debnath, M. Younus, N. Chawdhury, N. Sultana, G. Kociok-Köhn, L.-L. Ooi, P. R. Raithby, M. Kijima, *Dalton Trans.*, **2005**, 2760-2765.
- [106] W. M. Khairul, M. A. Fox, N. N. Zaitseva, M. Gaudio, D. S. Yufit, B. W. Skelton, A. H. White, J. A. K. Howard, M. I. Bruce, P. J. Low, *Dalton Trans.*, **2009**, 610-620.
- [107] J. Forniés, M. A. Gómez-Saso, E. Lalinde, F. Martínez, M. T. Moreno, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2873-2883.
- [108] D. Cuervo, M. Pilar Gamasa, J. Gimeno, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 425-432.

7. Anhang

Im Folgenden werden das ^{13}C -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Synthese von **4**, also das Produktgemisch aus Verbindung **4** und **5**, und das ^1H -NMR-Spektrum des Versuchs der Synthese von **4** mit KHCO_3 anstelle von K_2CO_3 dargestellt. Zudem sind die Aufnahmeparameter der beiden gezeigten Kristallstrukturen der Verbindungen **16** und **17** zu sehen.

7.1 Zusätzliche NMR-Spektren

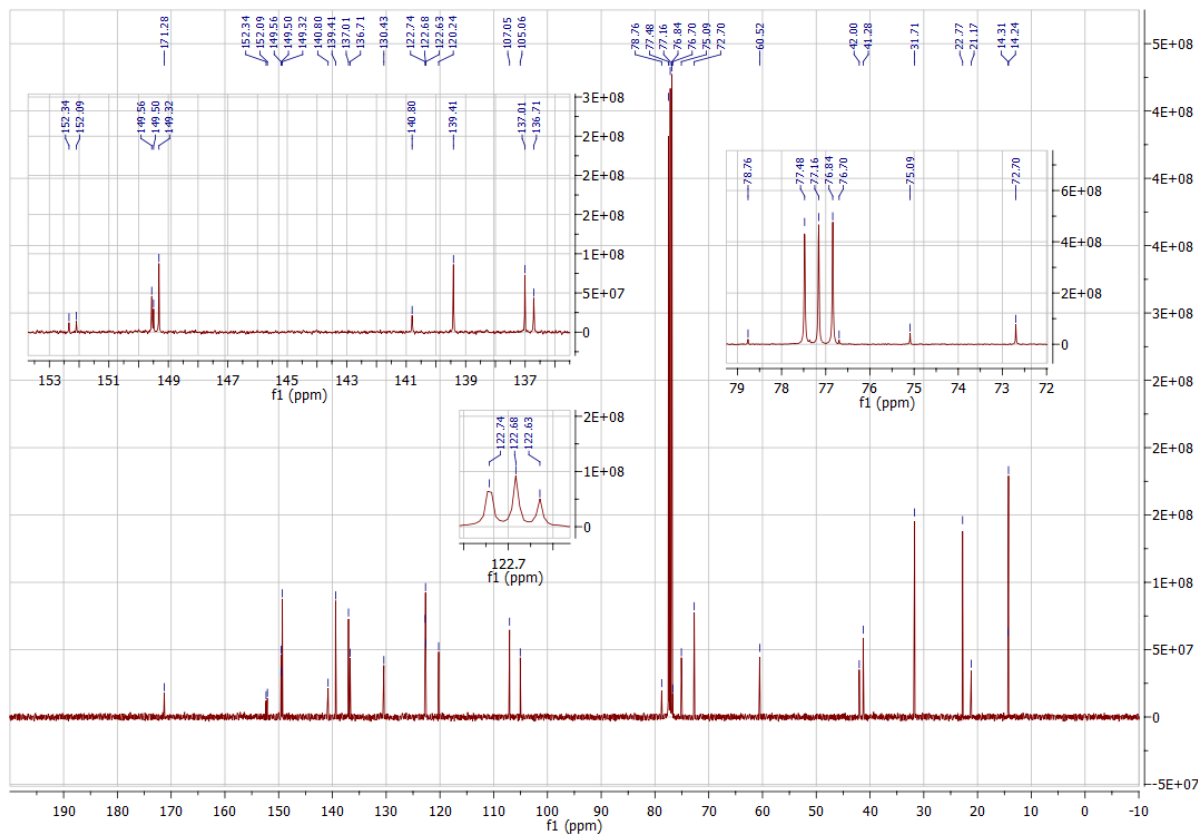


Abbildung 7.1: ^{13}C -NMR-Spektrum des Produktgemischs aus Ligand **4** und dessen Strukturisomer **5**

7. Anhang

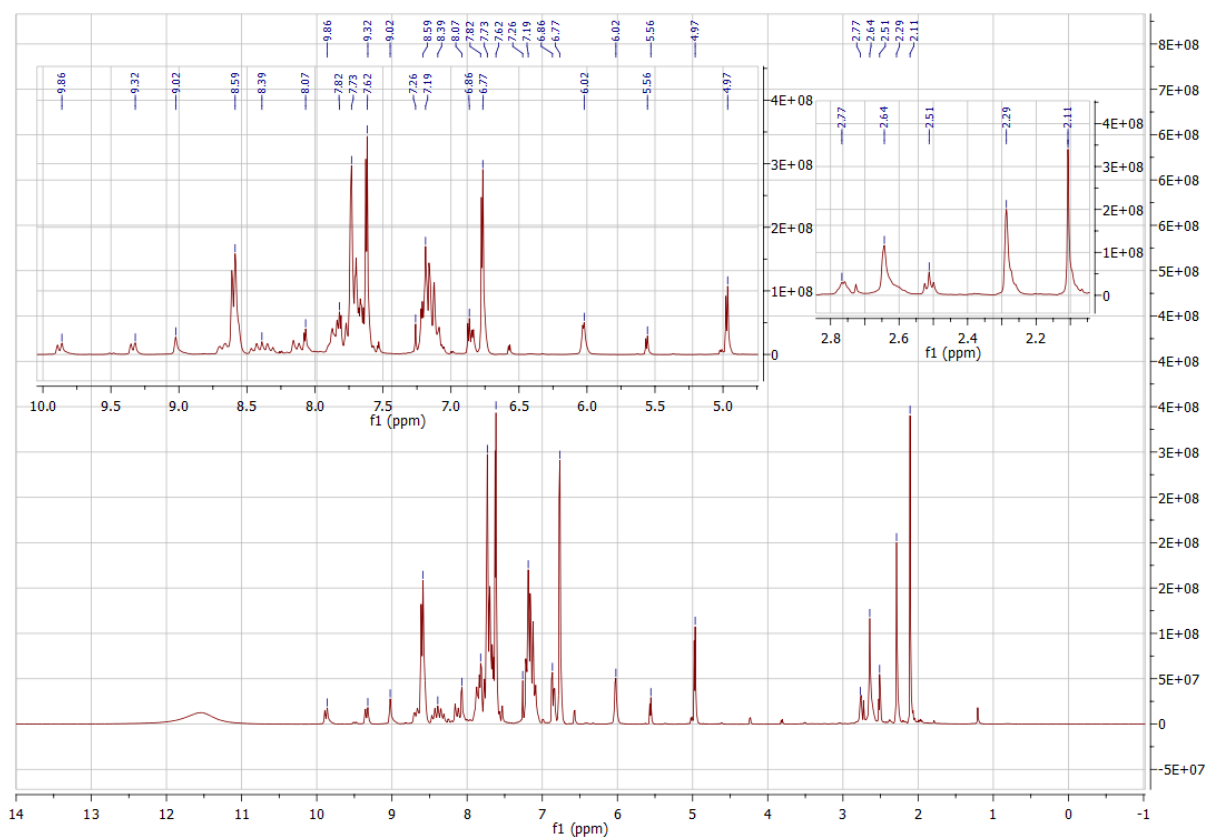


Abbildung 7.2: ^1H -NMR-Spektrum des Syntheseversuchs von **4** mit KHCO_3 als Base

7.2 Kristallstrukturdaten

Für die in dieser Arbeit gezeigten Kristallstrukturen gelten folgende Definitionen:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$\text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

7. Anhang

Tabelle 7.1: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (13197o).

Empirical formula	C ₅₈ H ₄₆ N ₆ P ₂ Pt
Formula weight	1084.04
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.2093(4) Å α = 89.060(3)°. b = 13.0415(5) Å β = 85.500(3)°. c = 16.7642(7) Å γ = 74.947(3)°.
Volume	2359.28(16) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.526 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.565 mm ⁻¹
F(000)	1088
Crystal colour and habit	Colorless prism
Crystal size	0.44 x 0.25 x 0.19 mm ³
Theta range for data collection	3.51 to 62.74°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	16376
Independent reflections	7500 [R(int) = 0.0236]
Completeness to theta = 62.74°	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.64336
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7500 / 0 / 607
Goodness-of-fit on F ²	1.107
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0235, wR2 = 0.0584
R indices (all data)	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0604
Largest diff. peak and hole	0.661 and -1.605 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 13197o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7. Anhang

Tabelle 7.2: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (13143o).

Empirical formula	C ₄₈ H ₄₀ N ₆ P ₂ Pt	
Formula weight	957.89	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 9.4857(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 20.2480(3) Å	$\beta = 100.266(2)^\circ$.
	c = 21.2027(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	4007.13(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.588 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.640 mm ⁻¹	
F(000)	1912	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.24 x 0.22 x 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	4.24 to 62.71°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 23, -24 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	12975	
Independent reflections	5619 [R(int) = 0.0205]	
Completeness to theta = 62.71°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.64932	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5619 / 2 / 514	
Goodness-of-fit on F ²	1.084	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0173, wR2 = 0.0424	
R indices (all data)	R1 = 0.0174, wR2 = 0.0425	
Absolute structure parameter	-0.012(4)	
Largest diff. peak and hole	0.383 and -0.860 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 13143o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7. Anhang

Ich möchte mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel für die Bereitstellung des Doktorarbeitsplatzes, des interessanten Themas und vor allem der unermüdlichen Unterstützung und Anregungen während meiner Promotion bedanken. Auch herzlichst möchte ich mich bei Frau Ina Berwanger-Nicklas bedanken für die stets schnelle Bearbeitung sämtlicher Angelegenheiten und den immer herzlichen Empfang und die vielen freundlichen Gespräche. Für die Aufnahme der NMR-Spektren möchte ich mich bei Frau Christiane Müller bedanken. Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Yu Sun für die Messung der Kristallstrukturen. Für die IR-spektroskopischen Messungen bedanke ich mich bei Simon Walg und Dirk Schaffner. Mein weiterer Dank gilt Maximilian Gaffga für die ESI-MS-Messungen. Vielen Dank möchte ich auch meiner Praktikantin Alexandra Schmidt aussprechen, deren Betreuung mir nicht nur mit meiner eigenen Arbeit weitergeholfen sondern mir auch sehr viel Spaß gemacht hat. Schließlich möchte ich mich bei den Arbeitskreisen Thiel und Sitzmann herzlich bedanken für die vielen schönen und lustigen Plaudereien bei Kuchen oder beim Grillen oder einfach mal zwischendrin. Hierbei möchte ich mich insbesondere bei Simon, Merve, Agnes und Alex für die gegenseitige Hilfe, Motivation und auch die gelegentlichen privaten Events bedanken, die mir viel Spaß bereitet haben und an die ich mich immer wieder gerne erinnere. Schließlich bedanke ich mich natürlich aufs Herzlichste bei meinem Mann und meinen Freunden, die stets an mich geglaubt und mich unterstützt haben.

7. Anhang

7.3 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Kaiserslautern, 10. Januar 2015

Caroline Wilhelmi

LEBENS LAUF

Name:

Caroline Wilhelmi

Akademische Ausbildung

07/2011-03/2015

Promotion in homogener Katalyse

Betreuer: Prof. Dr. W. R. Thiel, TU Kaiserslautern
Thema: Metallacetylide und mehrkernige Komplexe mit neuen chelatisierenden Alkinylliganden

10/2004 – 05/2011

Studium der Chemie, Diplom-Chemie

TU Kaiserslautern
Diplomarbeit in homogener Katalyse bei Prof. Dr. W. R. Thiel
Thema: Synthese eines neuen NHC-Liganden zur Anbindung an SiO₂

Schulbildung

09/2000 – 06/2003

Allgemeine Hochschulreife

Abitur an der Friedrich-List-Schule Mannheim
Leistungskurse: Volks- und Betriebswirtschaftslehre mit wirtschaftlichem Rechnungswesen und Mathematik

08/1994 - 06/2000

Mittlere Reife

Realschule Limburgerhof

06/1990 - 06/1994

Grundschule

Alfred-Delp-Grundschule, Ludwigshafen-Maudach

Publikationen

C. Wilhelmi, M. Gaffga, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel : „A Novel Bifunctional Ligand for the Synthesis of Polynuclear Alkynyl Complexes”, Z. Naturforsch. 2014, 69b, 1290-1298

Posterpräsentationen

Titel „New Bifunctionalized Ligands for the Synthesis of Alkynyl Based Polynuclear Complexes”
12th Ferrocene Colloquium, Innsbruck 2014
10. Koordinationschemie-Tagung, Kaiserslautern 2014